N° d'enregistrement

A.O. 8505

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Dilip DEBRAY

ETUDE DE LA CHIMIE STRUCTURALE ET DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES RZn_2 (R = TERRE RARE)

Soutenue le 26 avril 1973, devant la Commission d'Examen

MM. A. HERPIN — Président

A. BLANDIN
P. MERIEL
J. WINTER — Examinateurs

N° d'enregistrement

A.O. 8505

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Dilip DEBRAY

ETUDE DE LA CHIMIE STRUCTURALE ET DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES RZn_2 (R = TERRE RARE)

Soutenue le 26 avril 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	A. HERPIN	Président
	A. BLANDIN P. MERIEL J. WINTER	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

La plus grande partie de ce travail a été effectuée au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, dans le Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, successivement dirigé par MM. A. Herpin et J. Winter. Je tiens à les remercier de la compréhension qu'ils ont manifestée à mon égard, et des facilités qu'ils ont bien voulu m'accorder pour la réalisation de cette étude.

Le reste de ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie dirigé par Monsieur le Professeur W.E. Wallace, à l'Université de Pittsburgh aux Etats-Unis. Je lui exprime ma gratitude.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur A. Herpin d'avoir accepté la présidence du Jury de cette thèse. Je remercie tout spécialement Monsieur le Professeur A. Blandin d'avoir accepté de faire partie du Jury. Je suis également très reconnaissant à Monsieur J. Winter, Chef du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique et à Monsieur P. Mériel, Chef du Groupe de Diffraction des Neutrons qui ont aimablement accepté de participer au Jury. Je dois beaucoup à Monsieur Mériel qui m'a constamment guidé et encouragé au cours de ces études, pour leur réalisation, leur interprétation et la rédaction des résultats, dans un climat d'amitié et de confiance totale.

Je veux remercier aussi Monsieur M. Sougi de sa coopération et de son aide pour la réalisation des expériences de diffraction de neutrons. Je tiens également à remercier Monsieur B. Boucher des discussions fructueuses et de son aide précieuse dans la préparation de cette thèse. J'aimerais également adresser mes remerciements à Monsieur A. Bertinotti et à Madame C. Bertinotti qui m'ont apporté leur aide dans la préparation de ma thèse.

Madame F. Lefèvre a assuré avec rapidité et compétence la frappe du manuscrit et des articles concernant cette thèse, et je l'en remercie vivement.

TABLE DES MATIERES

Pages

RESUME R1

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 - Chimie structurale des composés RZn_2 7

CHAPITRE 2 - Propriétés magnétiques des alliages RZn_2 et interaction RKKY 14

CHAPITRE 3 - Structures magnétiques de $CeZn_2$, $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$ 24

CHAPITRE 4 - Etude de l'anisotropie magnétocristalline et de l'effet du champ appliqué sur les structures magnétiques sinusoïdales des composés $TbZn_2$ et $HoZn_2$ 35

CONCLUSION GENERALE 41

APPENDICE - Articles de référence (publiés et soumis à publication

ARTICLE 1A - "Crystal Chemistry of the $CeCu_2$-type Structure"
J. Less-Common Metals, 30, 237 (1973)

ARTICLE 2A - "Magnetic Characteristics of Lanthanide Zinc ($LnZn_2$) Intermetallic Compounds"
J. Less-Common Metals, 22, 19 (1970)

ARTICLE 2B - "Paramagnetic Resonance and Static Susceptibility Measurements in $GdZn_2$"
J. Physique, 32, Fasc.2-3, C1-1130 (1971)

ARTICLE 2C - "RKKY Interaction and the Paramagnetic Properties of RZn_2 Intermetallics"
à paraître dans Phys. Rev. B

ARTICLE 3A - "Magnetic Structures of $CeZn_2$ and $TbZn_2$"
J. Chem. Phys. 56, 4325 (1972)

ARTICLE 3B - "Magnetic Structure of $HoZn_2$"
J. Chem. Phys. 57, 2156 (1972)

ARTICLE 3C - "Magnetic Structure of $NdZn_2$"
J. Chem. Phys. 58, 1783 (1973)

ARTICLE 4A - "Magnetocrystalline Anisotropy and Effect of Applied Field on the Sinusoïdal Magnetic Structures of $TbZn_2$ and $HoZn_2$
soumis à Phys. Stat. Sol. (a)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549217_0009

Jury proposé :

MM. A. HERPIN
A. BLANDIN
P. MERIEL
J. WINTER

RESUME DE LA THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

Thèse présentée par M. Dilip DEBRAY
sous la direction de Monsieur le Professeur A. HERPIN

"ETUDE DE LA CHIMIE STRUCTURALE ET DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES RZn_2 (R = TERRE RARE) "

I - INTRODUCTION

Le comportement magnétique des composés intermétalliques de terres rares et de métaux diamagnétiques est déterminé par les électrons de la couche 4f de la terre rare et leur interaction avec l'entourage métallique. Ainsi, ces alliages se présentent comme de précieux outils pour étudier le magnétisme d'atomes de terres rares engagés dans une matrice différente de celle des terres rares elles-mêmes. On peut alors espérer élucider la nature des interactions qui sont responsables du comportement magnétique des métaux de terre rare d'une étude des propriétés magnétiques des composés de terres rares et de métaux diamagnétiques. Dans ce but, nous avons fait une étude de la chimie structurale et des propriétés magnétiques des composés RZn_2 (R = terre rare). L'étude de la chimie structurale a été faite afin d'établir les lignes directrices permettant de substituer, dans ces composés, d'autres métaux tout en maintenant le même type de la structure cristalline.

Notre choix des composés RZn_2 est basé sur les deux raisons spécifiques suivantes : d'abord, ces composés ont une structure cristalline inhabituelle de type $CeCu_2$, mise en évidence en 1955 et précisée en 1961. Ensuite, tous les composés RZn_2 présentent le même type de structure quelle que soit la terre rare considérée.

II - ETUDE DE LA CHIMIE STRUCTURALE

Les résultats d'une étude approfondie de la chimie structurale ("crystal chemistry") des composés RZn_2, montrent que la formation de la structure du type $CeCu_2$ repose sur un assemblage topologiquement compact des atomes sans liaisons chimiques dirigées. L'indice de compacité est au moins aussi élevé ou même plus que celui des assemblages compacts cubique et hexagonal. La structure du type $CeCu_2$ est aussi caractérisée par une grande coordination des atomes. Par exemple, dans les composés RZn_2, le nombre de coordination de l'atome R est 18 ou 16 et celui de l'atome Zn est 13. Dans ce type de structure, il n'existe pas de contrainte stricte en ce qui concerne les dimensions relatives des atomes constituants et la concentration d'électrons de conduction. On trouve donc que la structure cristalline des composés RZn_2 est suffisamment souple pour mettre la substitution de R et Zn par d'autres métaux dans certaines limites.

Article de référence : "Crystal Chemistry of the $CeCu_2$-type structure"
par D.DEBRAY
J. Less-Common Metals, 30, 237 (1973).

III - PROPRIETES MAGNETIQUES ET INTERACTION RKKY

Les résultats des mesures d'aimantation sur poudre montrent que les composés RZn_2 présentent une grande variété dans leurs propriétés magnétiques. $LaZn_2$ présente un paramagnétisme de Pauli. La susceptibilité observée (10^{-5} uem/cm^3) indique une densité d'états forte sur la surface de Fermi, ainsi que des effets d'échange et de corrélation entre électrons de conduction. Ceci est confirmé par les résultats de mesures de chaleur spécifique. La susceptibilité des alliages $SmZn_2$, $EuZn_2$ et $YbZn_2$ ne suit pas la loi de Curie-Weiss. Le comportement de $SmZn_2$ s'explique par une faible différence d'énergie entre les multiplets de l'ion Sm^{+3}. Dans le cas de $EuZn_2$ et $YbZn_2$; un changement de l'état de valence avec la température explique le comportement de leur susceptibilité. La susceptibilité des autres alliages RZn_2 suit la loi de Curie-Weiss avec des valeurs de moment effectif qui peuvent s'interpréter en considérant les effets de champ cristallin et d'échange s-f. Tous les composés RZn_2 étudiés, à l'exception de $LaZn_2$, $PrZn_2$ et $YbZn_2$, présentent un ordre magnétique à basse température. L'absence d'ordre dans $PrZn_2$ est due à l'effet du champ cristallin. Il est intéressant de noter que les alliages RZn_2 ont des températures de Curie paramagnétiques (θ_p) positives alors que la plupart de ces composés présentent un ordre antiferromagnétique. Une extension de la théorie simple du type RKKY prenant en compte, d'une part l'intégrale d'échange s-f sous la forme d'un facteur de forme magnétique d'ion

et, d'autre part des interactions entre les électrons de conduction, prédit correctement le signe positif de la température de Curie paramagnétique.

Les mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) faites sur $GdZn_2$ donnent la valeur de l'intégrale d'échange s-f (quand $\vec{q} = 0$), $j_o = 0{,}009$ eV. Cette valeur de j_o est environ quatre fois plus petite que celle obtenue (0,034 eV) à partir de moment effectif et peut être attribuée à l'effet "bottleneck". La largeur de raie observée est environ d'un ordre de grandeur plus faible que celle donnée par la relation de Korringa et met en évidence l'existence des interactions entre les électrons de conduction.

Articles de référence :

"Magnetic Characteristics of Lanthanide-Zinc (RZn_2) Intermetallic Compounds"
par D. DEBRAY, E. RYBA et W.E. WALLACE
J. Less-Common Metals, 22, 19 (1970)

"Paramagnetic Resonance and Static Susceptibility Measurements in $GdZn_2$"
par D. DEBRAY et E. RYBA
J. Physique, 32, Fasc.2-3, C1-1130 (1971)

"RKKY Interaction and Paramagnetic Properties of RZn_2 Intermetallics"
par D. DEBRAY et J. SAKURAI
à paraître dans Phys. Rev. B

IV - STRUCTURES MAGNETIQUES DE $CeZn_2$, $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$

Les structures magnétiques de $CeZn_2$, $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$ déterminées par des mesures de diffraction de neutrons, montrent plusieurs variétés intéressantes. $CeZn_2$ présente un ordre antiferromagnétique colinéaire au-dessous de 7 K, les moments magnétiques étant alignés suivant l'axe $\vec{b}$ de la maille cristalline. Avec $NdZn_2$, l'ordre magnétique apparaît à 21 K . La structure magnétique peut être décrite par une onde sinusoïdale déformée se propageant suivant l'axe $\vec{c}$, les moments magnétiques étant alignés suivant l'axe $\vec{b}$. L'ordre magnétique initial dans le cas de $TbZn_2$ ($75 > T > 60$ K) et $HoZn_2$ ($13{,}5 > T > 4$ K) peut être décrit comme un ensemble de moments alignés suivant l'axe $\vec{b}$ et dont la valeur est modulée par deux ondes sinusoïdales se propageant suivant l'axe $\vec{c}$. Dans le cas de $HoZn_2$, les deux ondes se propagent avec une différence de phase de 60,7° alors que cette différence est nulle dans $TbZn_2$. La périodicité de la modulation de moment magnétique, dans tous les cas mentionnés ci-dessus, n'est pas commensurable avec la maille cristalline. La présence des structures modulées dans $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$ montre que les surfaces de Fermi sont en forme de nid ("nesting features") dans ces alliages. A 60 K, on observe une transition du premier ordre

dans $TbZn_2$ à une phase antiferromagnétique colinéaire. Dans le cas de $HoZn_2$, on observe des indices d'une telle transition à 4 K . Dans le cas de $CeZn_2$ et $NdZn_2$, la valeur du moment magnétique à saturation est plus petite que celle de l'ion libre. Ceci est dû à l'effet du champ cristallin étant donné la grande extension radiale de la fonction d'onde 4f dans ces alliages. Par contre, dans le cas de $TbZn_2$ et $HoZn_2$, la valeur de moment à saturation est pratiquement celle de l'ion libre.

Articles de référence :

"Magnetic Structures of $CeZn_2$ and $TbZn_2$" par D. DEBRAY, M. SOUGI et P. MERIEL
J. Chem. Phys. 56, 4325 (1972)

"Magnetic Structure of $HoZn_2$" par D. DEBRAY et M. SOUGI
J. Chem. Phys. 57, 2156 (1972)

"Magentic Structure of $NdZn_2$" par D. DEBRAY et M. SOUGI
J. Chem. Phys. 58, 1783 (1973)

V - ETUDE DE L'ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE ET DE L'EFFET DU CHAMP APPLIQUE SUR LES STRUCTURES MAGNETIQUES SINUSOIDALES DE $TbZn_2$ et $HoZn_2$

Une étude de l'effet du champ appliqué sur les structures magnétiques sinusoïdales de $HoZn_2$ (à 4,2 K) et $TbZn_2$ (62,4 K) par des mesures de diffraction de neutrons effectuées sur une poudre a permis d'obtenir, à partir d'une théorie simple, les coefficients d'anisotropie magnétocristalline. Cette théorie explique assez bien la variation de l'intensité des satellites magnétiques pour les valeurs faibles de champ appliqué. Les valeurs des coefficients d'anisotropie magnétocristalline trouvées expliquent bien l'alignement des moments magnétiques suivant l'axe $\vec{b}$, mais sont environ dix fois plus petites que celles pour les terres rares concernées. Quand le champ appliqué devient de l'ordre de 15 kOe, les indices d'une transition métamagnétique se manifestent. Les mesures d'aimantation faites sur poudres sont en accord avec ces résultats. Enfin, on trouve que les intensités de certains satellites magnétiques ne reprennent pas leurs valeurs de départ (champ nul) quand on supprime le champ appliqué.

Article de référence :

"Magnetocrystalline Anisotropy and Effect of Applied Field on Sinusoïdal Magnetic Structures of $TbZn_2$ and $HoZn_2$" par D. DEBRAY
soumis à Phys. Stat. Sol. (a)

VI - CONCLUSION

En conclusion, on peut dire que cette étude des composés RZn_2 montre que ces alliages sont uniques parmi les composés entre des métaux de terre rare et des métaux diamagnétiques en ce qui concerne leur structure cristalline et leurs propriétés magnétiques. On trouve aussi que le comportement magnétique de ces composés peut être correctement expliqué en tenant compte des effets du champ cristallin, des interactions d'échange et de la magnétostriction. Les composés RZn_2 permettraient d'étudier les différents aspects du magnétisme des terres rares en faisant varier, à peu près indépendamment, les effets d'échange indirect et du champ cristallin. Ceci provient du fait que la structure du type $CeCu_2$ est suffisamment souple pour permettre la substitution des métaux composants par d'autres métaux. Il serait intéressant, en particulier, de poursuivre cette étude dans les domaines suivants :

a) étude de la série $Tb(Zn_xCu_{1-x})_2$ pour déterminer à quelle valeur de x une structure magnétique sinusoïdale apparaît ;

b) étude approfondie de l'effet de champ appliqué sur les structures magnétiques sinusoïdales de $TbZn_2$ et $HoZn_2$;

c) étude de $EuZn_2$ et $YbZn_2$ pour déterminer la transition, s'il y en a, de l'état magnétique à l'état diamagnétique dans ces composés.

INTRODUCTION

Au cours des dix dernières années, les composés intermétalliques des métaux de terre rare ont fait l'objet de nombreuses études. Ces travaux ont été poursuivis principalement suivant deux directions. La première a été les études systématiques de diagrammes de phases [1], dans le but de mettre en évidence l'existence des différentes phases intermétalliques, et la détermination des structures cristallines[2] de ces composés. De nombreux chercheurs ont également tenté d'établir des lois générales régissant l'existence de ces composés et de déterminer les facteurs[3] qui jouent un rôle dans la stabilité de la structure. La deuxième direction de recherche concerne l'étude des propriétés physiques, particulièrement des propriétés magnétiques[4].

La plupart des travaux sur les propriétés magnétiques des alliages de terres rares ont été limités à celles des composés contenant des métaux de transition de la série du fer, dans un but technologique : obtenir de meilleurs aimants permanents[5]. La présence de métaux de transition 3d rend difficile l'interprétation des résultats expérimentaux de ces alliages ; en effet le magnétisme des métaux 3d n'est pas encore pleinement compris[6] - il y a toujours la controverse entre les partisans d'un modèle à électrons localisés et les partisans d'un modèle à électrons itinérants. La situation est différente avec les composés de terres rares et de métaux diamagnétiques. Dans ce cas, le magnétisme est seulement dû aux atomes de terre rare. Ainsi ces alliages se présentent comme de précieux outils pour étudier le magnétisme d'atomes de terres rares engagés dans une matrice différente de celles des terres rares elles-mêmes.

Actuellement on comprend les interactions qui sont responsables du comportement magnétique des métaux de terres rares[7]. Les électrons localisés 4f de ces atomes interagissent avec leur entourage métallique : interaction avec le champ cristallin et interaction d'échange à longue distance du type RKKY [8] (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida). Ainsi les propriétés magnétiques sont déterminées par les effets combinés du champ cristallin, des interactions d'échange et de la magnétostriction (qui est une déformation du cristal due à l'interdépendance entre l'énergie magnétique et l'énergie élastique). A partir de ces trois phénomènes, on peut établir une théorie phénoménologique qui explique qualitativement les principales propriétés magnétiques de terres rares. Mais il

n'existe pas encore de théorie qui rende compte quantitativement des effets observés, - les calculs a priori des constantes phénoménologiques sont assez rudimentaires. Cependant, il est possible d'élucider expérimentalement la nature des interactions mentionnées ci-dessus, en introduisant des ions de terre rare dans différents entourages métalliques et en étudiant le comportement magnétique des composés ainsi obtenus. Dans ce contexte, une étude des propriétés magnétiques d'alliages de terres rares avec d'autres métaux diamagnétiques présente un grand intérêt. On est surpris de remarquer que les travaux sur les composés intermétalliques de terres rares et des métaux diamagnétiques sont très limités. Quand nous avons commencé ce travail (1969), très peu d'études avaient été faites[9]. De plus, aucun des alliages alors étudiés n'avait montré de comportement magnétique particulier. Nous avons donc estimé important de trouver une série d'alliages de terres rares et de métaux diamagnétiques qui présenteraient des propriétés magnétiques intéressantes.

Il est possible d'obtenir un grand nombre d'alliages de terres rares et de métaux diamagnétiques[1] ; les composés RM_2 (R = terre rare, M = métal diamagnétique) sont les plus communs. De tous les composés possibles dans cette catégorie (RM_2), les composés RZn_2 [10,11] présentent deux intérêts. D'abord ces composés ont une structure cristalline inhabituelle, du type $CeCu_2$, mise en évidence en 1955 [12] et précisée en 1961 [13]. La formation de ce type de structure semble être limitée aux cas où M est un métal diamagnétique ayant une couche d complète et des électrons de valence s . Ainsi on n'observe pas ce type de structure quand M est un métal de transition. Ensuite tous les composés RZn_2 présentent le même type de structure quelque soit la terre rare considérée. Pour les raisons mentionnées ci-dessus, nous avons choisi les composés RZn_2 pour faire une étude de la chimie structurale de leur structure cristalline et une détermination de leurs propriétés magnétiques.

La chimie structurale des phases cristallines ("crystal chemistry") est l'étude des divers facteurs qui régissent l'existence des types structuraux et leur stabilité dans les systèmes métalliques. Les quatre facteurs suivants jouent des rôles importants dans la formation de ces composés intermétalliques[3] : a) dimension de l'atome métallique, b) liaison chimique dirigée, c) différence d'électronégativité entre les métaux constituants, et d) densité d'électrons de conduction. Cette étude de la chimie structurale des composés RZn_2 établit les lignes directrices pour effectuer les substitutions possibles dans ces composés par d'autres métaux tout en maintenant le même type de structure. Il faut noter que quelques-uns des facteurs mentionnés ci-dessus ont un caractère semi-quantitatif et semi-empirique. Cependant, puisqu'il n'existe point à l'heure actuelle

de théorie appropriée de la cohésion et de la structure cristalline des phases métalliques, on est obligé de faire appel à ces concepts semi-quantitatifs et semi-empiriques. Il faut remarquer que,avec le développement de la théorie du pseudopotentiel[14], il est devenu possible de placer sur une base théorique ces concepts. Mais dans son état actuel la théorie du pseudopotentiel s'applique aux seuls métaux simples ("sp-bonded"). Elle s'avère même insuffisante dans le cas de Cu et Zn [15], probablement parce qu'elle omet les bandes 3d .

Le but de l'étude magnétique est de déterminer le comportement magnétique des électrons 4f dans l'environnement des composés RZn_2 et de voir si on peut expliquer ce comportement magnétique à partir de la théorie phénoménologique du magnétisme de terres rares. Pour cela nous avons fait les travaux expérimentaux suivants : a) des mesures d'aimantation en fonction de la température et du champ appliqué, de résonance paramagnétique électronique sur $GdZn_2$, de chaleur spécifique sur $LaZn_2$, b) détermination de la structure magnétique de $CeZn_2$, $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$, à partir des mesures de diffraction de neutrons, c) détermination des coefficients d'anisotropie magnétocristalline de $TbZn_2$ et $HoZn_2$ et une étude de l'effet de champ appliqué sur leurs structures magnétiques sinusoïdales, à partir des mesures de diffraction de neutrons effectuées sur une poudre. Cette dernière partie de notre travail nous a semblé digne d'intérêt, puisqu'une étude de ce genre n'avait, à notre connaissance, jamais été faite dans le cas d'une structure magnétique de ce type.

Il est utile de dire quelques mots des techniques expérimentales que nous avons employées. Nous éviterons tous les détails, puisque les méthodes de mesures mentionnées ci-dessus sont bien connues et peuvent être trouvées dans la littérature.

Les alliages RZn_2 ont été préparés, à partir de terres rares de pureté 99,99% et de zinc de pureté 99,999% . Les constituants mélangés dans les proportions de l'alliage désiré étaient fondus dans des creusets de tantale scellés sous hélium à la pression atmosphérique. Le creuset de tantale était à son tour scellé sous hélium dans un creuset d'acier inoxydable. Les alliages étaient homogénéisés à 1100 C (notons que les points de fusion des composés RZn_2 sont compris entre 645 et 1067 C [16]) pendant 3 ou 4 jours dans un four oscillant. On coupait l'alimentation du four et on laissait l'échantillon se refroidir à l'intérieur du four même. Pour obtenir une réaction complète et une bonne homogénéité, les alliages ont été soumis plusieurs fois à un cycle de rechauffage et refroidissement. En dernier lieu, les alliages ont été examinés par des techniques métallographiques et aux rayons X à établir l'existence d'une phase unique. Il faut préciser que la pression de vapeur élevée du zinc a nécessité le scellement

des creusets de tantale. Le tantale a été choisi comme matière de creuset à cause de sa très faible solubilité[17] dans les terres rares et le zinc, aux températures considérées.

Les mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température ont été faites en utilisant une balance de type Faraday. L'équipement utilisé[18] permet de mesurer et d'enregistrer d'une manière continue la température de l'échantillon et la force qui s'exerce sur lui. Les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué ont été faites par la méthode d'extraction. Pour les mesures de résonance paramagnétique électronique, un spectromètre Varian de type V-4502 EPR a été utilisé. La technique pour les mesures de chaleur spécifique a été décrite récemment[19]. Les spectres de diffraction de neutrons ont été faits sur le spectromètre à neutrons H12 du réacteur EL3 à Saclay ($\lambda = 1{,}140$ Å). Un montage cryogénique[20] à température variable a été utilisé pour enregistrer les spectres de diffraction en fonction de la température.

Les résultats de ce travail sur la chimie structurale et les propriétés magnétiques des composés RZn_2 sont présentés d'après le schéma suivant. Le travail entier est divisé en quatre chapitres. Le Chapitre 1 traite de la chimie structurale. Les résultats des mesures de susceptibilité magnétique, de résonance paramagnétique électronique et de chaleur spécifique sont exposés et discutés dans le Chapitre 2. Ce chapitre contient aussi la discussion brève d'une modification apportée à la théorie simple de type RKKY. Dans le Chapitre 3, nous présentons et discutons les structures magnétiques de $CeZn_2$, $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$. L'anisotropie magnétocristalline de $TbZn_2$ et $HoZn_2$ et l'effet du champ appliqué sur leurs structures magnétiques sinusoïdales sont discutés dans le Chapitre 4. Celui-ci est suivi d'un résumé succint de toute l'étude effectuée et d'un projet de travail ultérieur sur les composés RZn_2 . Tout à la fin dans l'Appendice, nous avons mis les articles publiés et soumis à publication. Ces articles décrivent les travaux résumés dans les divers chapitres et en donnent tous les détails ; ils forment la matière première de cette thèse.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys (Mc Graw-Hill, New York, 1958).
R.P. ELLIOTT, Constitution of Binary Alloys, First Supplement (Mc Graw-Hill, New York, 1965).
F.A. SHUNK, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement (Mc Graw-Hill, New York, 1969).

2. W.B. PEARSON, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. I and II (Pergamon Press, New York, 1962, 1967).

3. W.B. PEARSON, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys (Wiley-Interscience, New York, 1972).

4. K.N.R. TAYLOR, Adv. Phys. 20 (1971) ;
J.J. RHYNE et T.R. McGUIRE, IEEE Trans. Magn., Vol. Mag.8, 105 (1972).

5. K.J. STRNAT, AIP Conference Proceedings, No.5, 1047 (1972) ;
D.L. MARTIN et M.G. BENZ, ibid, 970.

6. J.L. BEEBY dans Theory of Magnetism in Transition Metals, édité par W. Marshall (Academic Press, New York, 1967) ;
D.H. FAULKNER et J.W. SCHWEITZER, J. Phys. Chem. Solids, 33, 1685 (1972) ;
F.M. GALPERIN et N.A. GAVRILOV, Phys. Stat. Sol. 40, 53 (1970).

7. Voir Magnetic Properties of Rare Earth Metals, édité par R.J. Elliott (Plenum, Londres, 1972).

8. M.A. RUDERMAN et C. KITTEL, Phys. Rev. 96, 99 (1954) ;
T. KASUYA, Progr. Theor. Phys. (Japan) 16, 45 (1956) ;
K. YOSIDA, Phys. Rev. 106, 893 (1957) ;
Pour un article récent sur le sujet, voir A.J. FREEMAN dans Ref.7.

9. W.E. WALLACE dans Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Vol.3, édité par L. Eyring (Pergamon Press, New York, 1968).

10. Voir G. BUZZONE, M.L. FORNASINI et F. MERLO, J. Less-Common Metals 22, 253 (1970) pour des références en ce qui concerne les diagrammes de phases des systèmes terre rare - zinc.

11. Voir A. IANDELLI et A. PALENZONA, J. Less-Common Metals 15, 273 (1968) pour des références en ce qui concerne les structures cristallines des composés RZn_2 .

12. E.J. DUWELL et N.C. BAENZIGER, Acta Cryst. 8, 705 (1955).

13. A.C. LARSON et D.T. CROMER, Acta Cryst. 14, 73 (1961).

14. Pour une discussion récente sur le sujet, voir Solid State Physics, Vol.24 édité par F. Seitz et D. Turnbull (Academic Press, New York, 1970).

15. D. STROUD et N.W. ASCHROFT, J. Phys. F : Metal Physics, 1, 113 (1971).

16. D.J. MICHEL, E. RYBA et P.K. KEJRIWAL, J. Less-Common Metals, 11, 67 (1966).

17. D.H. DENNISON, M.J. TSCHETTER et K.A. GSCHNEIDNER, Jr., J. Less-Common Metals 10, 108 (1965) ; 11, 423 (1966).

18. R.A. BUTERA, R.S. CRAIG et L.V. CHERRY, Rev. Sci. Instr. 32, 708 (1961) ; J. FARRELL, Thèse, Université de Pittsburgh, 1964.

19. S. NASU, H.H. NEUMANN, N. MARZOUK, R.S. CRAIG et W.E. WALLACE, J. Phys. Chem. Solids 32, 2779 (1971).

20. M. SOUGI, Rev. Phys. Appl. (Paris) 7, 29 (1972).

C H A P I T R E 1

CHIMIE STRUCTURALE DES COMPOSES INTERMETALLIQUES RZn_2 (R = Terre Rare)

RESUME DES RESULTATS OBTENUS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une étude de la chimie structurale ("crystal chemistry") des composés intermétalliques RZn_2 (R = terre rare). Tous ces composés possèdent la structure cristalline de type $CeCu_2$ [1] ; il s'agira donc d'une étude de ce type de structure dont les détails sont donnés dans l'article joint (Article 1A).

La théorie des phases métalliques et la stabilité de leurs structures cristallines est un sujet infiniment complexe. Il n'existe point à l'heure actuelle de théorie appropriée de la cohésion et de la structure cristalline des phases métalliques. On fait appel, par conséquent, à un ensemble de concepts semi-quantitatifs et semi-empiriques pour rendre compte de l'existence des divers types de structures cristallines rencontrés dans les systèmes métalliques. Dans cet ensemble, les quatre facteurs suivants sont déterminants[2] :

a) dimension de l'atome métallique
b) liaison chimique
c) électronégativité
d) densité d'électrons de conduction.

Le concept du facteur dimension est basé sur le rôle de la dimension et du rapport des rayons métalliques dans la formation d'un type structural, compatible avec le maximum de compacité et de coordination. Des exemples de telles structures typologiquement compactes sont fournis par les phases du type Laves[3] (e.g. $MgCu_2$). Le facteur liaison chimique se traduit par la tendance à former des structures hautement symétriques, permettant l'établissement de liaisons dirigées obtenues par hybridation d'orbitales électroniques de valence ou par la mise en commun d'électrons. Le facteur d'électronégativité résulte de la différence d'électronégativité des métaux constituants. Des exemples de composés intermétalliques où la différence d'électronégativité joue un rôle prédominant sont fournis par les phases du type Zintl[4] (e.g. Mg_2Sn). L'influence de la densité d'électrons de conduction dans la formation d'un type structural est basée sur les concepts de surface de Fermi et de zones de Brillouin. Quand un plan de zone se trouve situé au voisinage de la surface de Fermi et que l'intervalle d'énergie interdite est raisonnable, l'énergie totale est diminuée. L'existence des phases du type Hume-Rothery[5] est attribuée au rôle prédominant joué par le facteur de concentration d'électrons de conduction.

La chimie structurale des phases cristallines ("crystal chemistry") est l'étude des divers facteurs discutés ci-dessus qui régissent l'existence des types structuraux et leur stabilité dans les systèmes métalliques. On peut

objecter toutefois, qu'étant donné le caractère semi-quantitatif de ces facteurs controlant la structure, leur pouvoir de prédiction ne saurait aller au-delà de ce qui pourrait être déterminé plus valablement par voie expérimentale. Ceci est vrai dans une large mesure. Cependant une analyse de chimie structurale fournit au métallurgiste des critères qui lui permettent d'évaluer ce à quoi il peut s'attendre. Elle est également importante pour le physicien du métal dont le but est souvent de modifier les diverses propriétés physiques dans un composé métallique par substitution, tout en maintenant le même type de structure cristalline. Ceci a été précisément notre motivation pour faire une étude de chimie structurale des composés intermétalliques RM_2 (R = terre rare, M = autre métal) ayant la structure du type $CeCu_2$. L'analyse s'appuie particulièrement sur des composés RZn_2 pour la plupart desquels on dispose de données structurales complètes.

La structure cristalline du type $CeCu_2$ [1] est orthorhombique centrée, groupe d'espace Imma, avec quatre atomes Ce(R) et huit atomes Cu(M) situés respectivement sur les sites 4e et 8h . La symétrie ponctuelle du site occupé par la terre rare est donc C_{2v}-mm2 et celle de l'autre métal C_{1h}-m . Les paramètres de position inconnus dans ce type de structure se réduisent à la coordonnée z de l'atome R(z_R) et aux coordonnées y et z de l'atome M(y_M et z_M). La structure peut se représenter comme un empilement des feuillets d'atomes R et M dans la séquence ABAB... le long de la direction $\vec{a}$ (voir Fig.1, Article 1A), les feuillets adjacents étant déplacés les uns par rapport aux autres par la translation $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Puisque les couches identiques situées de part et d'autre d'un même feuillet sont translatées de $\frac{1}{2}(\vec{b}+\vec{c})$, les atomes plus gros R de ces couches se projettent parfaitement à l'endroit des vides du feuillet central alors que les atomes plus petits M correspondent aux trous les plus petits de ce même feuillet. On observe que les paramètres de position (z_R, y_M et z_M) varient d'un composé à l'autre composé et dépendent des atomes concernés (voir Table II, Article 1A). Ainsi la structure du type $CeCu_2$ semble suffisamment souple pour permettre des ajustements dans la position des atomes constituants quand leur dimension change.

Deux autres aspects de ce type de structure doivent être relevés. En premier lieu la somme des distances minimales R-R et M-M est approximativement égale au double de la distance minimale R-M . Ceci indique qu'il est permis de faire une discussion de la structure sur la base d'un modèle du type "sphères-dures" de l'atome ("billiard ball"). En deuxième lieu la distance R-M la plus courte entre feuillets adjacents est inférieure à celle dans le feuillet même ce qui a pour effet de rendre le paramètre a inférieur à ce que l'on obtiendrait par un simple empilement des couches (100). Tout se passe comme si les

couches étaient comprimées ensemble plutôt que simplement empilées ensemble.

On trouve que la structure du type $CeCu_2$ satisfait sensiblement aux conditions des structures du type Kasper[6]. Ces dernières sont édifiées à partir de polyèdres de coordination à 12, 14, 15 ou 16 atomes sphériques. Les structures du type Kasper peuvent être décrites comme un arrangement tétraèdrique déformé des atomes et vérifient avec une bonne approximation les conditions d'un empilement compact de sphères. Un indice élevé de compacité est donc un aspect important de la structure du type $CeCu_2$; on observe effectivement dans les composés RZn_2 et RCu_2 des indices du même ordre ou même supérieur aux assemblages compacts cubique et hexagonal (voir Fig.4, Article 1A). La structure $CeCu_2$ diffère cependant par quelques détails de la structure dy type Kasper. Ainsi par exemple l'atome R dans certains composés ($LaZn_2$, voir Table III et Figs.2 et 3, Article 1A) possède le nombre de coordination 18 au lieu de la valeur maximale permise de 16 dans les structures du type Kasper. De même l'atome M possède le nombre de coordination 13 qui n'est pas permis. Ces écarts par rapport aux structures du type Kasper peuvent être causés par une tendance à plus de compacité ou par la présence de liaisons chimiques dirigées.

Dans un type de structure régi par la formation de liaisons chimiques dirigées, les paramètres du réseau sont déterminés par un ensemble ou des ensembles particuliers de liaisons chimiques ou de distances interatomiques[7]. Aucune dépendance de cet ordre n'a pu être mise en évidence dans les composés RZn_2 qui présentent la structure $CeCu_2$, ce qui indique l'absence de toutes liaisons dirigées dans ce type de structure. L'absence de toutes liaisons directionnelles découle également du fait que la structure du type $CeCu_2$ est réalisée par des métaux qui ne possèdent pas de distribution fortement asymétrique de leurs électrons périphériques. Par exemple on observe que les composés de métaux de transition ne forment pas ce type de structure. Bien entendu les électrons 4f des terres rares possèdent un caractère directionnel ; mais étant situé sur une couche profonde et ayant une extension radiale faible comparée aux distances interatomiques, ils ne prennent généralement pas part à la liaison et influencent seulement les propriétés magnétiques. La participation des électrons 4f dans la liaison des métaux de terre rare et de leurs composés a été discutée par plusieurs auteurs[8]. On a suggéré une influence du recouvrement des queues des fonctions d'onde 4f dans des métaux de terre rare et certains de leurs composés que l'on a pu mettre en rapport avec les valeurs de $R_R - R_{4f}$ (R_R = rayon métallique de la terre rare, R_{4f} = rayon d'orbitale 4f) pour expliquer la séquence des structures. Si l'on accepte la validité de cette idée, puisque la variation des valeurs $R_R - R_{4f}$ dans les composés de terre rare du type $CeCu_2$ est sensiblement la même que dans les métaux de terre rare eux-mêmes, et qu'il n'existe aucun changement de structure dans la série, on peut conclure qu'il n'y

a pas de contribution des électrons 4f aux liaisons présentes dans ce type de structure.

Nous avons mentionné ci-dessus qu'une description de la structure du type $CeCu_2$ sur la base d'un modèle de "sphères-dures" était légitime. Une étude de ce type structural basée sur ce modèle a été faite pour déterminer si la variation des paramètres structuraux de composé à composé, était due simplement à la variation des dimensions des atomes R et M . L'analyse a été conduite en construisant a priori la structure des composés RZn_2 à partir des éléments métalliques respectifs en faisant usage des rayons métalliques CN12 [9]. On trouve alors que les valeurs calculées des paramètres structuraux varient de manière linéaire comme les valeurs observées en fonction de la dimension de l'atome R (voir Figs.7 et 8, Article 1A). L'accord est relativement bon si l'on tient compte du fait que les atomes ne sont pas des sphères rigides au sens strict et qu'il existe une possibilité de changement de dimension. En termes quantitatifs, il existe cependant un écart significatif entre les paramètres a, b et y_M calculés et observés. Les paramètres a et y_M observés sont toujours inférieurs à ceux calculés, tandis que le contraire est vrai dans le cas du paramètre b . De telles différences ne peuvent s'expliquer uniquement par un ajustement des dimensions des atomes, mais pourraient résulter d'une pénétration plus accentuée des atomes R et M d'une couche sous-jacente dans les vides de la couche immédiatement inférieure. Cette pénétration des couches, de toute évidence, accroît la compacité. Elle traduit une contribution à l'énergie de cohésion par diminution de l'énergie électrostatique Ewald et des électrons de conduction.

Les rapports des rayons atomiques ainsi que les concentrations d'électrons de conduction des composés du type $CeCu_2$ présentent une dispersion des valeurs qui montre que dans la formation de ce type de structure, il n'y a pas de contrainte stricte sur ces paramètres. Cependant, puisque $LaCu_2$ [10] possède la structure du type AlB_2 (groupe d'espace P6/mmm) et puisque RAg_2 [10] et RAu_2 [10] forment la structure $CeCu_2$ uniquement avec les terres rares légères ou avec Eu et Yb divalent, il semble qu'il existe des valeurs limites pour les dimensions relatives des atomes. On ne peut en dire autant en ce qui concerne la concentration d'électrons de conduction. Il ne fait aucun doute que les paramètres du réseau, et par conséquent la position des zones de Brillouin, varient d'un composé à l'autre. Cette variation cependant n'est pas suffisamment forte pour absorber la variation en concentration d'électrons de conduction. En ce qui concerne l'influence de l'électronégativité, il n'existe malheureusement pas de définition quantitative précise de l'électronégativité pour un métal. Même si l'on admet les valeurs données par Pauling[11] ou Gordy et Thomas[12], on s'aperçoit que les différences d'électronégativité entre les constituants des composés for-

mant la structure du type $CeCu_2$ se distribuent dans un domaine sensiblement étendu. Par conséquent la différence d'électronégativité entre les métaux constituant n'est pas un facteur dominant dans la formation de ce type de structure.

Il convient de mentionner qu'avec le développement de la théorie du pseudopotentiel[13] pour la cohésion et la structure des métaux, il est devenu possible de placer sur une base théorique les concepts des facteurs contrôlant la structure. On a par exemple pu montrer[14] qu'il se produit une instabilité de structure quand la surface de Fermi entre en contact avec la zone de Brillouin, ce qui explique l'influence de la densité d'électrons de conduction dans le type de structure. Dans son état actuel la théorie du pseudopotentiel s'applique aux seuls métaux simples ("sp-bonded"). Elle s'avère insuffisante dans le cas de Cu et Zn, probablement parce qu'elle omet les bandes 3d . Dans des cas plus compliqués comme celui des terres rares et des métaux de transition et leurs composés intermétalliques, on est obligé de faire appel aux concepts semi-empiriques et semi-quantitatifs discutés précédemment.

En conclusion on peut dire que la formation de la structure cristalline du type $CeCu_2$ résulte d'un assemblage topologiquement compact sans liaison chimique dirigée. L'indice de compacité est au moins aussi bon ou plus élevé que les assemblages compacts cubique et hexagonal. Il n'existe pas de contrainte stricte en ce qui concerne les dimensions relatives des atomes constituants et la concentration d'électrons de conduction. Cette étude établit les lignes directrices pour effectuer les substitutions possibles dans les composés RZn_2 par d'autres métaux tout en maintenant le même type de structure.

BIBLIOGRAPHIE

1. A.C. LARSON et D.T. CROMER, Acta Cryst. 14, 73 (1961).

2. Pour une discussion en détail, voir les livres suivants :
"Intermetallic Compounds", édité par J.H. Westbrook (John Wiley and Sons, New York, 1967).
"Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases", édité par B.C. Giessen (Plenum, New York, 1969).
"Phase Stability in Metals and Alloys", édité par P.S. Rudman, J. Stringer et R.I. Jaffee (Mc Graw-Hill, New York, 1967).
"The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys", par W.B. Pearson (Wiley-Interscience, New York, 1972).

3. Pour une discussion des phases du type Laves, voir F. LAVES dans "Theory of Alloy Phases"(ASM, Cleveland, 1956).

4. F. LAVES, Naturwiss. 29, 244 (1941).

5. Voir "The Structure of Metals and Alloys", par W. HUME-ROTHERY et G.V. RAYNOR (Institut of Metals, London, 1962).

6. F.C. FRANK et J.S. KASPER, Acta Cryst. 11, 184 (1958) ; 12, 483 (1959).

7. W.B. PEARSON, J. Metals, Avril 1970, p.51.

8. Pour une revue récente, voir K.A. GSCHNEIDNER, J. Less-Common Metals, 25, 405 (1971).

9. E. TEATUM, K. GSCHNEIDNER et J. WABER, La-2345, U.S. Department of Commerce, 1960.

10. A. IANDELLI et A. PALENZONA, J. Less-Common Metals, 15, 273 (1968).

11. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond" (Cornell University Press, Ithaca, 1960).

12. W. GORDY et W.J.O. THOMAS, J. Chem. Phys. 24, 439 (1956).

13. Pour une revue récente, voir Solid State Physics, Vol.24, édité par F. Seitz et D. Turnbull (Academic Press, New York, 1970).

14. D. STROUD et N.W. ASCHROFT, J. Phys. F : Metal Physics, 1, 113 (1971).

ARTICLE DE REFERENCE

1A. "Crystal Chemistry of the $CeCu_2$-type Structure", J. Less-Common Metals, 30, 237 (1973).

C H A P I T R E 2

PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES RZn_2 (R = TERRE RARE) ET L'INTERACTION RKKY

RESUME DES RESULTATS OBTENUS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous rappelons des caractéristiques magnétiques des composés RZn_2 (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, En, Gd, Tb, Ho et Yb). Les résultats des mesures d'aimantation sur poudre sont présentés et discutés en détail dans le premier article joint (Article 2A). Cette étude est complétée par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) faites sur $GdZn_2$ dans le but d'obtenir des informations, d'une part, sur l'interaction entre les moments localisés de Gd^{+3} et les électrons de conduction, et d'autre part, sur les interactions entre électrons de conduction. Ce travail fait l'objet du deuxième article joint (Article 2B). Enfin, dans l'article 2C, nous modifions la théorie simple du type RKKY [1] pour expliquer le signe positif des températures de Curie paramagnétiques observées.

Zn étant diamagnétique, il est normal de penser que le comportement magnétique des alliages RZn_2 est entièrement déterminé par les électrons de la couche 4f et leur interaction avec l'entourage métallique. La situation est donc identique à celle existant dans les métaux de terre rare eux-mêmes. Il est bien connu[2], qu'un ion magnétique de terre rare, engagé dans un solide métallique, est soumis à deux effets principaux. Le premier est l'effet du champ cristallin qui lève la dégénérescence de chaque multiplet J et le décompose en un certain nombre de niveaux ; ce nombre dépend de la symétrie de groupe ponctuel du site occupé par l'ion de terre rare. Le second est le couplage s-f entre le spin $\vec{S}$ de l'ion et le spin $\vec{s}$ de l'électron de conduction. Ce couplage peut être écrit sous la forme $-2j_{sf}\,\vec{S}\cdot\vec{s}$, où j_{sf} est l'intégrale d'échange s-f . Ceci entraîne, d'une part, une interaction d'échange indirect à longue distance du type RKKY entre les spins des ions et crée, d'autre part, un entourage des ions de terre rare par un nuage d'électrons de conduction dont les spins sont polarisés. C'est pourquoi, nous devons considérer, dans une interprétation des propriétés magnétiques des ions de terre rare engagés dans un solide métallique, les facteurs suivants :

a) la décomposition de chaque niveau J , sous l'action du champ cristallin ;

b) l'échange indirect du type RKKY entre les spins des ions ;

c) le mélange des niveaux dans le champ cristallin dûs à un champ magnétique appliqué et au champ effectif d'échange ;

d) l'entourage des ions par le nuage des électrons de conduction dont les spins sont polarisés ;

e) l'occupation par les ions, sous l'influence de la température, des

niveaux J excités et le mélange des différents multiplets J sous l'action du champ cristallin, du champ magnétique appliqué et du champ effectif d'échange.

Dans le cas des métaux de terre rate, on a trouvé[2] que le champ cristallin et les interactions d'échange sont tous deux de l'ordre de 100 K, valeur faible par comparaison avec la séparation des différents niveaux multiplets J . Par suite, le facteur indiqué ci-dessus en(e) peut être négligé quand la température est de l'ordre de quelques centaines de degrés K excepté pour les ions Sm^{+3} et Eu^{+3} .

Pour analyser quantitativement le comportement magnétique, il est nécessaire de connaître les valeurs propres et les états propres de l'Hamiltonien qui traduit les effets mentionnés ci-dessus. Une fois connu l'Hamiltonien, les valeurs propres et les états propres peuvent être déterminés par les techniques habituelles. Dans le cas où, d'une part, on peut négliger le facteur (e) et où, d'autre part, tous les atomes magnétiques sont d'une seule espèce et occupent des positions cristallographiquement équivalentes (voir Chapitre 1), l'Hamiltonien du système de moments localisés dans l'état paramagnétique peut être écrit[3,4] :

$$\mathcal{H} = V_{cc} + \mu_B g_J J^z \left\{ H \left[1 + \frac{2 j_o \rho (g_J - 1)}{g_J} \right] - \mu_B g_J J^z \lambda \right\} \qquad (2.1)$$

où

$$\lambda = \frac{2}{\mu_B^2} \left(\frac{g_J - 1}{g_J} \right)^2 \mathcal{J}(0) \quad ; \quad \mathcal{J}(0) = \sum_{m \neq n}^{n} \mathcal{J}_{mn}(\vec{R}_{mn}) \quad .$$

Dans la relation (2.1), V_{cc} est le terme correspondant au champ cristallin, j_o est l'intégrale d'échange j_{sf} pour $\vec{q} = 0$, $\mathcal{J}_{mn}$ est le coefficient effectif d'échange entre les ions situés aux positions $\vec{R}_m$ et $\vec{R}_n$ (pour plus de détails, voir Article 3C), ρ la densité d'états par atome et par spin des électrons de conduction sur la surface de Fermi ($\rho = \chi_p / 2\mu_B^2$, où χ_p est la susceptibilité de Pauli par atome). Les autres notations ont leurs significations habituelles. On prend la direction z suivant la direction du champ appliqué ($\vec{H}$) . Dans les alliages RZn_2 , les ions de terre rare occupent un site de symétrie ponctuelle, C_{2v}-mm2 (Chapitre 1). Dans le cas d'une telle symétrie, le terme de champ cristallin dépend d'un grand nombre de paramètres. Par suite, l'Hamiltonien (2.1) contient un grand nombre de paramètres malheureusement inconnus. On ne peut penser déterminer ces paramètres de façon unique, en cherchant un accord avec les mesures de susceptibilité faites sur une poudre. La situation devient beaucoup plus simple si l'on peut négliger l'effet du champ cristallin. Nous allons, donc, donner une analyse quantitative des résultats expérimentaux suelement dans le cas où l'on peut négliger l'effet du champ

cristallin, dans les autres cas nous nous bornerons à une analyse qualitative.

On peut résumer les résultats de mesure d'aimantation (pour plus de détails, voir Article 2A) comme suit : $LaZn_2$ présente un paramagnétisme de Pauli. La susceptibilité de spin après correction dues à la démagnétisation du noyau et aux impuretés est de l'ordre de 10^{-5} uem/cm^3 . Ceci représente environ dix fois la valeur de la susceptibilité des électrons libres et indique probablement une densité d'états assez forte (due à la nature dsp des électrons de conduction) sur la surface de Fermi, ainsi que des effets possibles d'échange et de corrélation[5] entre électrons de conduction. Ceci est confirmé par les résultats de mesures de chaleur spécifique (Article 2C) qui donnent une densité d'états de 0,368 par spin/ électron volts/ atome sur la surface de Fermi. Cette valeur doit être comparée à celle obtenue en ne considérant que des électrons libres : 0,217 par spin/ électron volt/ atome. D'autre part, si on néglige les interactions entre les électrons de conduction, à partir de la valeur de chaleur spécifique obtenue on calcule une valeur de susceptibilité de $1,75\times10^{-6}$ uem/cm^3 soit une valeur nettement inférieure à la valeur expérimentale. Ceci donc met en évidence l'existence des interactions entre électrons de conduction. Comme nous le verrons plus loin, les mesures de résonance paramagnétique faites sur $GdZn_2$ (Article 2B) confirment également l'existence de ces interactions. La susceptibilité des alliages $SmZn_2$, $EuZn_2$ et $YbZn_2$ ne suit pas la loi de Curie-Weiss dans la gamme de température étudiée. Le comportement de $SmZn_2$ est vraisemblablement dû au faible espacement des multiplets J de l'ion Sm^{+3} . Comme nous l'avons indiqué précédemment, les effets du champ cristallin, du champ magnétique appliqué et du champ échange peuvent entraîner un mélange des différents niveaux J . Dans ce cas, il n'y a pas lieu d'attendre une variation de la susceptibilité en fonction de la température suivant la loi de Curie-Weiss. La susceptibilité sera plus grande par suite du mélange de multiplet $J = 7/2$ avec le multiplet fondamental $J = 5/2$ que si seul le fondamental est peuplé. Ceci est en accord avec la valeur de la susceptibilité obtenue. Les valeurs de la susceptibilité de $EuZn_2$ et $YbZn_2$ indiquent que l'état de valence moyen de l'ion de terre rare se situe entre +2 et +3 . Ceci est en accord avec les valeurs des paramètres du réseau trouvées (Chapitre 1). Dans le cas de $EuZn_2$, il semble y avoir une évolution progressive vers l'état de valence +2 quand la température décroît ; $YbZn_2$ semble montrer une évolution semblable mais en sens inverse, c'est-à-dire que Yb^{+2} tend vers Yb^{+3} quand la température décroît. Une telle variation de l'état de valence a déjà été trouvée[6] pour $YbIn_3$. La susceptibilité des autres alliages RZn_2 (R = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, et Ho) suit la loi de Curie-Weiss quand T est compris entre 100 et 300 K . Ceci s'explique assez bien de la manière suivante : reprenons l'Hamiltonien (2.1). On peut montrer que la susceptibilité

totale χ_T par atome magnétique est donnée par :

$$\chi_T(T) = \frac{\chi_{cc}(T)\,[1 + 2j_o\rho(g_J-1)/g_J]^2}{1 - \lambda\chi_{cc}(T)} + \chi_M \quad , \qquad (2.2)$$

où $\chi_{cc}(T)$ est la susceptibilité dans le cas où seul le champ cristallin intervient et χ_M la susceptibilité par atome magnétique de l'entourage métallique. On sait[7] que l'influence du champ cristallin a pour effet de modifier la susceptibilité de l'ion libre qui varie comme C/T . Sous l'influence du champ cristallin la susceptibilité varie comme $C'/(T-\Omega)$ dans une gamme de températures de plusieurs centaines de degrés lorsqu'il s'agit d'une poudre et lorsque la température n'est pas trop faible par rapport à l'écartement des niveaux dû au champ cristallin. Dans l'expression précédente, Ω est négatif et C' est légèrement supérieur à C . Etant donné que l'écart entre les niveaux dû au champ cristallin est de l'ordre de 100 K, il n'est pas déraisonnable de remplacer $\chi_{cc}(T)$ par $C'/(T-\Omega)$ dans (2.2), quand T est compris entre 100 et 300 K. Négligeant χ_M , qui est petit par rapport au premier terme de (2.2), la susceptibilité par atome magnétique peut s'écrire :

$$\chi(T) = \frac{C'[1 + 2j_o\rho(g_J-1)/g_J]^2}{T - (\Omega + \lambda C')} \quad . \qquad (2.3)$$

La susceptibilité suit alors la loi de Curie-Weiss avec un moment effectif μ_{eff} et une température de Curie paramagnétique θ_p , donnés respectivement, par :

$$\mu_{eff} = g_J\sqrt{J(J+1)}\left\{r[1 + 2j_o\rho(g_J-1)/g_J]\right\} \qquad (2.4)$$

$$\theta_p = \Omega + r^2\frac{2}{3k_B}(g_J-1)^2\,J(J+1)\,\mathcal{J}(0) \quad .$$

Dans les expressions ci-dessus, r est le rapport du moment effectif dû au champ cristallin au moment effectif, $g_J\sqrt{J(J+1)}$, de l'ion libre. Ainsi les valeurs des moments effectifs peuvent être plus grandes ou plus petites que celles des moments des ions libres, suivant la valeur du facteur entre accolades dans l'expression (2.4). Les petites différences existant entre les valeurs des moments effectifs observés et les valeurs des moments des ions libres (Article 2A, Tableau I) peuvent être attribuées à ce facteur. Dans le cas de $GdZn_2$ pour lequel les écartements entre les niveaux dûs au champ cristallin sont très faibles, on peut donc prendre en toute sécurité $r = 1$ et $\Omega = 0$ dans (2.4). La valeur observée du moment effectif permet de déterminer j_o à partir de (2.4) en prenant pour ρ la valeur observée à partir des mesures de susceptibilité de spin faites sur $LaZn_2$. On obtient $j_o = +0{,}034$ eV . Cette valeur est

en excellent accord avec la valeur de + 0,0365 eV de l'intégrale d'échange 4f-6s obtenue à partir des propriétés spectroscopiques[8] mesurées pour l'ion libre Gd^{+2} .

L'interaction d'échange s-f entre spins localisés et électrons de conduction, d'une part, et les interactions des électrons de conduction entre eux, d'autre part, peuvent être étudiés à partir de mesures de résonance paramagnétique électronique. Dans ce but nous avons fait des mesures de RPE sur $GdZn_2$ à différentes températures (Article 2B). L'interaction d'échange entre spins localisés 4f et spins d'électrons de conduction entraîne un déplacement[3] du facteur g de l'ion, ainsi qu'un élargissement[9] de la raie de résonance. On peut déterminer j_o (dans l'Article 2B, $\bar{J} = 2j_o$) et obtenir des informations sur les interactions entre électrons de conduction à partir de ce déplacement et de cet élargissement. Le déplacement Δg de g est, dans le cas de $GdZn_2$, indépendant de la température et égal à +0,037 . A partir de cette valeur et de la valeur de la susceptibilité de spin observée pour $LaZn_2$, on peut calculer j_o . On obtient $j_o = +0,009$ eV . Cette valeur de j_o est en excellent accord avec la valeur obtenue[10] pour Gd dans des alliages dilués, mais est environ quatre fois plus petite que la valeur obtenue à partir de la valeur observée du moment effectif. La largeur de raie observée est environ d'un ordre de grandeur plus faible que celle donnée par la relation de Korringa[9]. Cette largeur anormale peut s'expliquer si on modifie[11,12] la relation de Korringa en tenant compte des effets de corrélation et d'échange entre les électrons de conduction. Cependant les résultats expérimentaux ont montré qu'il fallait faire des réserves sur l'exactitude des valeurs de ces mesures, à cause de la présence d'un effet "bottleneck" [13,14]. Cet effet modifie à la fois le déplacement du facteur g et la largeur de la raie de résonance. L'effet "bottleneck" se produit quand le taux de relaxation "spins des électrons de conduction-réseau" n'est plus grand par rapport au taux de relaxation "spins des électrons de conduction - spins localisés".

Il est intéressant de noter que les alliages RZn_2 ont des températures de Curie paramagnétique positives, alors que la plupart de ces composés présentent à basse température un ordre antiferromagnétique (Article 2A et Chapitre 3). La théorie simple du type RKKY[1], qui suppose une intégrale d'échange s-f constante et des électrons de conduction totalement libres, prédit une valeur θ_p négative (Article 2B). Pour expliquer le signe positif, on doit prendre une valeur du vecteur d'onde de Fermi (k_F) plus petite que celle correspondant à un système d'électrons libres, d'un facteur 0,8 (Articles 2A et 2B). D'une façon générale, un tel choix a du être fait[15] pour expliquer le signe positif de θ_p

dans le cas des alliages intermétalliques des métaux de terre rare. Cependant il est bien connu[16] que la théorie simple du type RKKY est une description très simplifiée de la réalité que représente les terres rares ou leurs alliages. Une extension de la théorie simple a été faite. D'une part, cette extension prend en compte l'intégrale d'échange s-f sous la forme d'un facteur de forme magnétique[17] d'ion et, d'autre part, elle tient compte des interactions entre les électrons de conduction suivant la méthode habituelle[5] (Article 2C). Dans le cadre de cette théorie modifiée, $\mathcal{J}(0)$ (voir expression (2.1)) s'écrit :

$$\mathcal{J}(0) = \frac{j_o^2 D^o(E_F)}{2M^2} \left\{ \sum_{\vec{K}} \frac{j_{FF}^2(K)\, f(K)\, S(\vec{K})}{1 - vN^o(E_F)\, f(K)} - \frac{1}{N_o} \sum_{\vec{q}} \frac{j_{FF}(q)\, f(q)}{1 - vN^o(E_F)\, f(q)} \right\} \quad (2.5)$$

Si on néglige l'effet du champ cristallin, la température de Curie paramagnétique θ_p s'écrit :

$$\theta_p = \frac{2(g_J - 1)^2\, J(J+1)}{3k_B}\, \mathcal{J}(0) \quad . \quad (2.6)$$

L'explication des différentes notations dans (2.5) et (2.6) est donnée dans l'Article 2C. Pour calculer à partir de (2.5) la valeur de $\mathcal{J}(0)$, on a pris la densité d'états des électrons de conduction obtenue à partir des mesures de la chaleur spécifique électronique faites sur $LaZn_2$ (Article 2C) au lieu de prendre la valeur de la densité d'états d'un système d'électrons libres. L'équation (2.5) prédit correctement le signe positif de la température de Curie paramagnétique. Aussi a-t-on utilisé la relation (2.6) pour calculer la valeur de $|j_o|$ (Article 2C). Les valeurs ainsi obtenues sont du même ordre de grandeur que celles déterminées à partir des mesures[15] du déplacement de la raie de résonance paramagnétique nucléaire ("Knight-shift) sur des alliages de terres rares et de métaux non mangétiques. Par exemple, la valeur ainsi obtenue dans le cas de $HoCu_5$ est de 0,30 eV, valeur qui est comparable à celle de 0,21 eV obtenue dans le cas de $HoZn_2$ avec la formule (2.6). Il faut cependant noter que la théorie modifiée du type RKKY qui conduit à la formule (2.5) comporte quelques restrictions. Les plus sérieuses concernent l'hypothèse d'une surface de Fermi sphérique et celle de l'existence d'une seule bande d'énergie comme dans le cas de la théorie des électrons libres (voir equation (7) de l'Article 2C). On sait que les métaux de terre rare ont une surface de Fermi en forme de nid[18] ("nesting features") donc fortement anisotrope. On a la même situation avec les alliages RZn_2 , comme le montre l'existence dans ces composés de structures magnétiques modulées (Chapitre 3). De plus, l'approximation faite en pondérant l'intégrale d'échange j_{sf} en fonction de $(\vec{k},\vec{k}')$. Enfin, l'intégrale totale effective d'échange entre les spins localisés et les spins des électrons de conduction

contient une contribution due à un effet de mélange[19] entre la bande d'électrons de conduction et celle des électrons 4f . La contribution due à ce mélange est négative tandis que la contribution d'échange électrostatique s-f est positive. En définitive on peut obtenir une intégrale totale effective d'échange j_{eff} , négative. L'existence de telles intégrales négatives est confirmée par des mesures de déplacement[15] de la raie de résonance paramagnétique nucléaire et des observations d'effet Kondo[20] dans des alliages dilués. Ces restrictions concernant la théorie modifiée du type RKKY sont peut-être à l'origine de la différence entre la valeur j_o obtenue, dans le cas de $GdZn_2$, à partir de la valeur du moment effectif observé ($j_o = 0{,}034$ eV) et celle calculée dans le cadre de cette théorie ($|j_o| = 0{,}15$ eV).

Tous les composés RZn_2 étudiés ici, à l'exception de $LaZn_2$, $PrZn_2$ et $YbZn_2$, présentent un ordre magnétique à basses températures entre 7 et 78 K . L'absence d'ordre dans $PrZn_2$ est dû à l'effet du champ cristallin. En effet, on sait[21] que, dans un champ cubique, le niveau le plus bas de Pr^{+3} est un singulet. Ceci est sans doute également vrai avec un champ de symétrie plus basse comme dans $PrZn_2$. Il semble que l'interaction d'échange ne soit pas suffisamment forte pour entraîner un ordre magnétique, une fois que le niveau singulet est fortement peuplé. On a, alors, un paramagnétisme de Van Vleck. Dans le cas de $YbZn_2$, on peut penser que Yb se présente sous forme d'un mélange d'ions bi- et trivalents et que la concentration d'états trivalents est trop faible pour créer un ordre coopératif à longue distance. Par contre, les alliages $CeZn_2$, $SmZn_2$, $EuZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$ présentent un ordre antiferromagnétique. Apparemment, $NdZn_2$ et $GdZn_2$ auraient une structure ferromagnétique. Les structures magnétiques et le métamagnétisme de quelques uns des alliages RZn_2 sont discutés dans les Chapitres 3 et 4 .

En conclusion, on peut dire que les propriétés magnétiques des composés RZn_2 peuvent être correctement expliquées en tenant compte des effets du champ cristallin et des interactions d'échange indirect du type RKKY. Comme on s'y attendrait, la densité d'états des électrons de conduction sur la surface de Fermi est plus grande que celle correspondant à un système d'électrons libres et montre clairement l'existence d'interactions des électrons de conduction entre eux. De plus, il est intéressant de noter les variations des états de valence avec la température des ions Eu et Yb dans $EuZn_2$ et $YbZn_2$.

BIBLIOGRAPHIE

1. M.A. RUDERMAN et C. KITTEL, Phys. Rev. 96, 99 (1954) ;
T. KASUYA, Progr. Theor. Phys. (Japan) 16, 45 (1956) ;
K. YOSIDA, Phys. Rev. 106, 893 (1957).

2. Magnetic Properties of Rare Earth Metals, édité par R.J. Elliott (Plenum, Londres, 1972).

3. K. YOSIDA, Phys. Rev. 106, 893 (1957).

4. A.M. STEWART, Phys. Rev. B6, 1985 (1972).

5. P.A. WOLF, Phys. Rev. 120, 814 (1960) ;
J. KANAMORI, Progr. Theor. Phys. (Japan) 30, 275 (1963).

6. K.H.J. BUSCHOW, H.W. de WIJN et A.M. Van DIEPEN, J. Chem. Phys. 50, 137 (1969).

7. W.G. PENNY et R. SCHLAPP, Phys. Rev. 41, 194 (1932).

8. W.R. CALLAHAN, J. Opt. Soc. Am. 53, 695 (1963).

9. J. KORRINGA, Physica 16, 601 (1950)

10. B.R. COLES, D. GRIFFITHS, R.J. LOWIN et R.H. TAYLOR, J. Phys. C (GB) 3, L121 (1970) ; M. PETER, J. DUPREZ et H. COTTET, Helv. Phys. Acta 40, 301 (1967).

11. T. MORIYA, J. Phys. Soc. (Japan), 18, 516 (1963).

12. A. NARATH et H.T. WEAVER, Phys. Rev. 175, 373 (1968).

13. H. HASEGAWA, Progr. Theor. Phys.(Kyoto) 21, 483 (1959).

14. A.C. GOSSARD, A.J. HEEGER et J.H. WERNICK, J. Appl. Phys. 38, 1251 (1967) ;
S. SCHULTZ, M.R. SHANABARGER et P.M. PLATZMAN, Phys. Rev. Letters 19, 749 (1967).

15. K.H.J. BUSCHOW, A.M. Van DIEPEN et H.W. de WIJN, J. Appl. Phys. 42, 4315 (1971).

16. A.J. FREEMAN dans Magnetic Properties of Rare Earth Metals, édité par R.J. Elliott (Plenum, Londres, 1972).

17. A.W. OVERHAUSER, J. Appl. Phys. 34, 1019 (1963).

18. S.H. LIN, R.P. GUPTA et S.K. SINHA, Phys. Rev. B 4, 1100 (1971).

19. R.E. WATSON, S. KOIDE, M. PETER et A.J. FREEMAN, Phys. Rev. 139, A167 (1965);
R.E. WATSON, A.J. FREEMAN et S. KOIDE, Phys. Rev. 186, 625 (1969).

20. J. KONDO, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) 32, 37 (1964).

21. K.R. LEA, M.J.M. LEASK et W.P. WOLF, J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962) ;
B. BLEANEY, Proc. Roy. Soc. A276, 19, 28, 39 (1963).

ARTICLES DE REFERENCE

2A. "Magnetic Characteristics of Lanthanide-Zinc (RZn_2) Intermetallic Compounds" - J. Less-Common Metals, 22, 19 (1970).

2B. "Paramagnetic Resonance and Static Susceptibility Measurements in $GdZn_2$" - J. Physique (Paris), 32, Fasc. 2-3, C1-1130 (1971).

2C. " RKKY Interaction and Paramagnetic Properties of RZn_2 Intermetallics" - à paraître, Phys. Rev. B.

CHAPITRE 3

STRUCTURES MAGNETIQUES DE $CeZn_2$, $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$

RESUME DES RESULTATS OBTENUS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous décrivons les structures magnétiques de $CeZn_2$, $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$, que nous avons déterminées par des mesures de diffraction de neutrons et tentons d'expliquer pourquoi ces alliages présentent de telles structures. Les déterminations des structures magnétiques de ces substances sont exposées en détail dans les articles ci-joints (Articles 3A, 3B et 3C). Comme nous l'avons indiqué précédemment (Chapitre 2), les alliages $SmZn_2$, $EuZn_2$ et $GdZn_2$ présentent également un ordre magnétique à basse température. Mais le samarium et le gadolinium ont des sections efficaces d'absorption très élevées ; il n'est donc pas possible, à moins de disposer d'isotopes purs, ce qui n'est pas notre cas, de déterminer leurs structures magnétiques par diffraction de neutrons. Quant à $EuZn_2$, nous savons que cette terre rare alliée au Zn présente un état de valence qui dépend de la température et est mal défini (Chapitr 2, Article 2A). Et l'europium a également une forte section efficace d'absorption pour les neutrons. Pour ces raisons, nous avons limité notre étude par diffraction de neutrons aux quatre alliages de Ce, Nd, Tb et Ho.

Le zinc étant diamagnétique, trois phénomènes sont à l'origine de l'ordre magnétique observé dans les alliages RZn_2 (R = terre rare). Ce sont :

a) l'interaction d'échange indirect du type RKKY [1] (oscillation à longue distance) entre les spins ioniques des terres rares ;

b) le champ cristallin ;

c) la magnétostriction.

Par suite, l'hamiltonien du système de moments localisés 4f , peut être écrit sous la forme d'une somme de trois termes [2,3],

$$H = H_{éch} + H_{cc} + H_{ms} \quad . \qquad (3.1)$$

Le premier terme représente l'énergie d'interaction d'échange indirect (Chapitre 2, Article 2C). Le deuxième terme traduit l'énergie d'anisotropie du réseau non distordu, liée aux interactions électrostatiques des ions terre rare avec le champ cristallin. Enfin, H_{ms} correspond à l'effet de magnétostriction, c'est-à-dire à des distortions qui entraînent une diminution de l'énergie totale du système, compte tenu de la relation existant entre les énergies magnétique et élastique.

Dans le cas où R est une terre rare lourde, l'effet des interactions d'échange indirect est plus important que l'effet dû au champ cristallin ou à la magnétostriction et détermine la périodicité de la configuration magnétique

initiale. Le champ cristallin joue un rôle important dans la détermination des directions des moments magnétiques ordonnés par rapport au cristal. Dans certains cas, les effets conjugués du champ cristallin et des interactions magnéto élastiques peuvent prendre une importance non négligeable devant les effets des interactions d'échange indirect et entrainer une modification de la structure magnétique. Inversement, quand R est une terre rare légère, les effets du champ cristallin et de la magnétostriction peuvent être comparables, voire supérieurs aux interactions d'échange indirect et deviennent les principaux responsables de l'ordre magnétique. Dans la suite de cette présentation, nous allons rappeler brièvement les structures magnétiques de $CeZn_2$, $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$. Puis nous expliquerons l'existence de ces structures à l'aide de l'hamiltonien (3.1).

$CeZn_2$ présente une structure antiferromagnétique colinéaire quand $T < 7,5$ K . Ceci est en bon accord avec les résultats de mesures de susceptibilité (Chapitre 2, Article 2A) et de résistivité [4]. La maille magnétique a le même volume que la maille chimique. Tous les moments $\vec{M}$ sont alignés suivant l'axe $\vec{b}$. Leur valeur est de $1,6 \pm 0,2\ \mu_B$ par Ce à 4,2 K . La valeur $\vec{M}(T)$ extrapolée à 0 K (valeur à saturation) est de $1,76\ \mu_B$. Avec $NdZn_2$, l'ordre magnétique apparaît à 21 K . La structure magnétique peut être décrite par la superposition d'une composante suivant l'axe $\vec{b}$ modulée sinusoidalement donc antiferromagnétique, la propagation de la modulation étant dans la direction de $\vec{c}$, et d'une composante ferromagnétique suivant l'axe $\vec{b}$. La longueur d'onde de propagation et l'amplitude de la composante sinusoidale sont, respectivement à 4,2 K, 2,35 (en unité de c) et $1,7 \pm 0,1\ \mu_B$. La composante ferromagnétique est de l'ordre de $0,7\ \mu_B$. $TbZn_2$ présente deux structures magnétiques. Quand $75 > T > 60$ K , les moments sont alignés suivant l'axe $\vec{b}$, leur valeur est modulée sinusoidalement, l'onde se propageant suivant l'axe $\vec{c}$. La longueur d'onde de propagation varie de 2,54 à 2,28 (en unité de c) quand la température décroît de 75 à 60 K . L'amplitude de l'onde correspond à un moment de $6,91 \pm 0,17\ \mu_B$ à 62,4 K . A 60 K , on observe une transition du premier ordre ; une structure antiferromagnétique colinéaire apparaît ; la maille magnétique a un volume double de celui de la maille chimique, le paramètre $\vec{c}$ étant doublé. Tous les moments sont alignés suivant l'axe $\vec{b}$ et le moment est de $8,5 \pm 0,10\ \mu_B$ par Tb à 4,2 K . La structure à basse température ainsi décrite doit être cependant considérée comme approchée, une raie magnétique très faible observée à basse température ne pouvant pas s'expliquer que s'il existe une petite composante ferromagnétique suivant l'axe $\vec{a}$ (Article 3A , note additive). $HoZn_2$ est magnétiquement ordonné au-dessous de 13,5 K ; cette valeur de la température de Néel est en

bon accord avec les résultats de mesures de susceptibilité (Chapitre 2, Article 2A). Les moments magnétiques sont parallèles à l'axe $\vec{b}$. Leur valeur est modulée sinusoidalement suivant deux ondes se propageant suivant l'axe $\vec{c}$. La différence de phase entre les deux ondes est de 60,7 ± 1,2° . La longueur d'onde de propagation et l'amplitude sont respectivement 2,27 (en unité de c) et 9,4 ± 0,1 μ_B à 4,2 K . Au-dessous de 4 K , on observe des indices d'un changement de phase magnétique. Le spectre de diffraction de neutrons obtenu à 1,4 K montre l'apparition de quelques nouveaux pics mal définis qui sont malheureusement trop faibles pour être analysés. Il faut remarquer que des structures magnétiques semblables à celles décrites ci-dessus ont déjà été trouvées[5] dans des composés intermétalliques RM_2 (R = terre rare, M = Au, Ag). Notamment, des transitions du premier ordre entre une structure modulée sinusoidalement et une structure antiferromagnétique colinéaire ont été observées dans $TbAu_2$, $DyAu_2$ et $DyAg_2$. Le tableau I résume les principales caractéristiques des structures magnétiques que nous venons de décrire.

Considérons, d'abord, les structures magnétiques de $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$. Supposons que l'énergie d'échange, H_{ech}, soit le terme dominant dans l'hamiltonien (3.1) et considérons cet échange comme isotrope ; nous savons en effet, expérimentalement, que les effets de l'anisotropie d'échange sont faibles[6] dans le cas des métaux de terres rares. Par suite, on peut écrire $H_{éch}$ sous la forme :

$$H_{éch} = -\sum_{m \neq n} \mathcal{J}(R_{mn})\, \vec{S}_m . \vec{S}_n \quad , \qquad (3.2)$$

où $\mathcal{J}(\vec{R}_{mn})$ est le coefficient d'échange entre le spin $\vec{S}_m$ à $\vec{R}_m$ et le spin $\vec{S}_n$ à $\vec{R}_n$. Dans le cas des ions de terres rares, le spin total $\vec{S}$ doit être remplacé par $(g_J-1)\vec{J}$ où $\vec{J}$ est le moment angulaire total. Quand tous les atomes magnétiques sont de même espèce et occupent des positions cristallographiques équivalentes (ce qui est vrai dans le cas des composés RZn_2 ; voir Chapitre 1), on peut montrer (Appendice à l'Article 3B), par un raisonnement analogue à celui de Nagamiya[7], que l'énergie d'échange (3.2) est minimale quand la transformée de Fourier $\mathcal{J}(\vec{q})$ des coefficients d'échange ($\mathcal{J}(\vec{R}_{mn})$) est maximale. Soit $\vec{Q}$ la valeur de $\vec{q}$ pour laquelle $\mathcal{J}(\vec{q})$ est maximale. Pour une valeur $\vec{Q}$ comprise entre l'origine et la limite de zone de Brillouin, un arrangement de moments oscillant est la structure stable. On peut également montrer dans ce cas (Appendice, Article 3B) que la structure magnétique peut être décrite, d'une façon très générale, comme une modulation elliptique de moments situés dans un certain plan. Le fait d'avoir observé des structures modulées suivant une direction (et non une ellipse) signifie que le vecteur $\vec{Q}$, pour lequel $\mathcal{J}(\vec{q})$ est maximale, est à l'intérieur de la zone de Brillouin, et que la

modulation elliptique est réduite au cas particulier où l'un des axes principaux de l'ellipse est nul. L'observation d'une composante ferromagnétique suivant l'axe $\vec{b}$ dans $NdZn_2$ (Article 3C), montre que l'alignement de moments est légèrement distordu, la composante ferromagnétique correspondant à un harmonique d'ordre zéro. L'observation de tels harmoniques a déjà été faite [8] dans des métaux de terre rare. La transformée de Fourier, $\mathcal{J}(\vec{q})$, est intimement liée à $j_{sf}(\vec{q})$ et $\chi(\vec{q})$,(Chapitre 2, Article 2C), où j_{sf} est l'intégrale d'échange s-f et où la susceptibilité $\chi(\vec{q})$ traduit l'interaction du système d'électrons de conduction avec le champ effectif d'échange des moments localisés. En faisant l'approximation simplificatrice que $j_{sf} = Cste$, $\mathcal{J}(\vec{q})$ est maximal quand $\chi(\vec{q})$ est maximal. La valeur $\vec{Q}$ de $\vec{q}$ pour laquelle $\chi(\vec{q})$ est maximal, dépend[9,10] de la forme géométrique de la surface de Fermi. Par exemple, on considère qu'il est nécessaire d'avoir une surface de Fermi en forme de nid[9] ("nesting feature") pour obtenir un maximum de $\chi(\vec{q})$. Il est raisonnable de penser que les surfaces de Fermi de $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$, sont très semblables (ceci étant plus particulièrement vrai dans le cas des $TbZn_2$ et $HoZn_2$). Il n'est donc pas surprenant d'observer des valeurs $\vec{Q}$ presque identiques pour ces trois alliages. Inversement, on pourrait dire que la détermination de vecteurs $\vec{Q}$ très peu différents indique que les surfaces de Fermi sont assez semblables.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la direction des moments ordonnés par rapport aux axes cristallins est déterminé par le champ cristallin. Suivant la théorie du champ cristallin, H_{cc} (voir 3.1)) est la somme des énergies d'anisotropie, V_{cc} , de l'ion isolé et peut être écrit sous la forme[11],

$$H_{cc} = \sum_i V_{cc}^i = N \sum_L \sum_M \alpha_L A_L^M \langle r_{4f}^L \rangle O_L^M(\vec{J}) \qquad (3.3)$$

où N est le nombre total d'ions terres rares, les autres notations ayant leur signification habituelle. Le second membre de l'égalité (3.3) est valable dans le cas des alliages RZn_2 pour lesquels les ions de terres rares occupent des positions cristallographiques équivalentes (Chapitre 1). Dans le cas des ions de terres rares, on a $L = 2$, 4 et 6 . V_{cc} doit satisfaire à la symétrie ponctuelle du site occupé par les ions de terres rares, qui est C_{2v}-mm2 , l'axe c étant l'axe binaire. Avec une telle symétrie, M doit être un entier pair dans (3.3). En négligeant les termes $L = 4,6$, V_{cc} peut s'écrire :

$$V_{cc} = V_1 \left[J_z^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right] + V_2 [J_x^2 - J_y^2] \quad , \qquad (3.4)$$

où $V_1 = 3\alpha \langle r_{4f}^2 \rangle A_2^o$, $V_2 = \alpha \langle r_{4f}^2 \rangle A_2^2$, et où les indices x,y,z correspondent aux directions $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. Si V_1 et V_2 sont tous les deux positifs et si

$V_1 > V_2$, seule la composante y s'ordonnera au-dessous d'une certaine température T_N , la composante x s'ordonnant au-dessous d'une autre température T'_N . Cette deuxième température de Néel (T'_N) dépend de la valeur de V_2 et peut être très faible, ou ne pas exister. Cette description semble être en accord avec les observations faites sur $CeZn_2$, $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$ dans lesquels les moments s'alignent suivant $\vec{b}$. Les mesures d'aimantation sur $TbZn_2$ (Article 3A, Note Additive) indiquent l'apparition d'une composante suivant $\vec{a}$ quand $T \sim 40$ K . La structure magnétique au-dessous de cette température est principalement antiferromagnétique, mais les moments ne sont pas rigoureusement colinéaires, ils présentent une légère désorientation qui donne lieu à une composante ferromagnétique. Dans les cas de $HoZn_2$ et $NdZn_2$, il est possible que l'on ait un phénomène analogue à très basse température. Etant donné que l'on sait [8] que le champ cristallin a peu d'influence sur la valeur des moments magnétiques ordonnés des ions Ho^{3+} et Tb^{3+} , il semble raisonnable de penser que c'est l'existence d'une composante suivant $\vec{a}$ qui explique le fait que l'on observe un moment à saturation un peu plus faible que celui que l'on attendrait (en considérant la valeur du moment de l'ion libre). Dans le cas de $NdZn_2$, le moment observé a une valeur réduite (2,4 μ_B , Article 3C) en accord avec la valeur trouvée [12] (2,3 μ_B) dans le Nd métal où la terre rare occupe un site hexagonal. Dans ce cas, contrairement à ce que nous venons de dire pour $HoZn_2$ et $TbZn_2$, le champ cristallin semble être responsable de cette faible valeur du moment.

Nous avons vu que le vecteur d'onde $\vec{Q}$ dans $TbZn_2$ varie en fonction de la température. De telles variations ont déjà été trouvées dans les métaux de terre rare [8] et dans $TbAu_2$ [5]. La variation en fonction de la température du vecteur d'onde $\vec{Q}$ est due aux modifications de la surface de Fermi avec la température. L'existence d'un vecteur $\vec{Q}$ incommensurable avec la périodicité du réseau correspond à une réduction de symétrie qui entraîne de nouvelles bandes d'énergie interdites[13] sur la surface de Fermi ou à son voisinage. La largeur de ces bandes augmente[14] quand la température décroît, ce qui entraîne une modification des caractéristiques géométriques de la surface de Fermi en fonction de la température. Ceci se traduit par une modification de $\chi(\vec{q})$ et de $\vec{Q}$.

Considérons maintenant la transition du premier ordre observée dans $TbZn_2$ (Article 3A) à 60 K et la modification du spectre de $HoZn_2$ (du pic $(000^{\pm})$) au-dessous de 4 K (Article 3B). Les contributions relatives de l'échange, du champ cristallin et de la magnétostriction à l'hamiltonien (3.1) peuvent varier de façons assez différentes en fonction de la température. A une température donnée, les effets combinés du champ cristallin et de la magnétostriction peuvent entraîner un changement de configuration magnétique et une transition du

premier ordre peut avoir lieu, comme dans $TbZn_2$. On sait[15,16] que les coefficients de champ cristallin et de magnétostriction varient suivant une puissance élevée de l'aimantation. Dans le cas de $TbZn_2$, vers 60 K, la valeur de moment ordonné augmente rapidement quand la température décroît, le passage, par une transition du premier ordre, d'une structure modulée à une structure antiferromagnétique linéaire n'est donc pas surprenant. L'existence d'un effet de magnétostriction important est confirmé par les valeurs des paramètres de la maille chimique à basse température (Article 3A). Par contre, dans $HoZn_2$ les moments ordonnés ont, à 4 K, à peu près atteint leur valeur à saturation (Article 3B) et cette valeur ne dépend donc pratiquement plus de la température. Dans ce cas, la transition du premier ordre peut dégénérer, surtout dans le cas d'une poudre, en transition progressive, - la présence de tensions dans les grains entraînent une distribution élargie des coefficients d'anisotropie et de magnétostriction. Il faut noter que par un examen précis du spectre de diffraction, la présence dans $HoZn_2$ de bosse et d'épaulement (pic $(000^{\pm}_{-})$) ne peut être due à des impuretés ou à des harmoniques des satellites fondamentaux $(000^{\pm}_{-})$. Par exemple, dans le cas d'une impureté, l'intensité de la raie $(000^{\pm}_{-})$ ne devrait pas décroître quand la température décroît au-dessous de la transition et les positions de la bosse et de l'épaulement ne correspondent pas aux positions attendues dans le cas où il y aurait des harmoniques. Remarquons, d'autre part, que la coexistence de phases magnétiques, dans une certaine gamme de température, telle que nous l'observons dans $HoZn_2$ à 4 K , a déjà été observée dans des métaux de terre rare.

Dans le cas de $CeZn_2$, on s'attend à ce que l'effet du champ cristallin soit important, étant donné la grande extension radiale de la fonction d'onde 4f . Cet effet doit être comparable, voir supérieur, à celui de l'échange. Les effets combinés du champ cristallin et de la magnétostriction sont déterminants dans l'établissement de la configuration magnétique.Ceci explique l'absence de structure modulée. Les mesures des paramètres cristallins à 4,2 K (Article 3A) mettent en évidence une forte magnétostriction. Etant donné que, dans le cas de $CeZn_2$, les niveaux d'énergie des électrons 4f sont proches de la surface de Fermi, il en résulte un mélange entre ces électrons 4f et les électrons de conduction. Par conséquent, la surface de Fermi sera différente de celles correspondant à $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$. Par suite, la variation de $\chi(\vec{q})$ en fonction de $\vec{q}$ pourra être très différente. La faible valeur (1,76 μ_B) du moment magnétique ordonné est certainement liée à l'effet du champ cristallin.

En résumé, nous pouvons dire qu'il est possible d'expliquer l'existence des différents types de structures magnétiques observées dans $CeZn_2$,

$NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$ en prenant en considération les effets combinés de l'échange, du champ cristallin et de la magnétostriction. Une analyse quantitative nécessiterait une connaissance précise des surfaces de Fermi, des coefficients de champ cristallin et de magnétostriction. Malheureusement, on ne dispose pas actuellement de telles informations. On pourrait tenter un calcul des paramètres A_L^M (voir (3.3)) du champ cristallin à partir d'un modèle de charges ponctuelles, mais la validité d'un tel modèle dans notre cas, est douteuse en raison de l'effet d'écran[18] des électrons 5s et 5p et de la contribution[19] des électrons de conduction au champ cristallin. Dans le chapitre suivant, nous déterminerons à partir des mesures de diffraction de neutrons les coefficients K_1 et K_2 (correspondant à V_1 et V_2 de (3.4)) et discuterons les résultats dans le cas de deux de nos composés : $TbZn_2$ et $HoZn_2$.

Alliage	T_N (K)	Structure Magnétique	Moment Magnétique (μ_B) donné décrivant la structure	Références
$CeZn_2$	7,5	Antiferromagnétique colinéaire. Moments suivant $\vec{b}$	M = 1,76 à 0 K (valeur pour l'ion libre 2,14)	Article 3A
$NdZn_2$	21	Superposition de moments parallèles à $\vec{b}$, modulée sinusoïdalement (propagation de l'onde suivant $\vec{c}$) et d'une composante ferromagnétique suivant $\vec{b}$.	A 4,2 K , M^o_{sin} = 1,7 Λ = 2,33 c M_{ferr} 0,7 (valeur pour l'ion libre 3,28)	Article 3C
$TbZn_2$	75	Moments parallèles à $\vec{b}$, modulés sinusoïdalement (direction de propagation de l'onde , $\vec{c}$)	A 62,4 K , M^o_{sin} = 6,9 Λ = 2,32 c	Article 3A
	60	Structure antiferromagnétique. Moments suivant $\vec{b}$ avec une faible composante ferromagnétique suivant $\vec{a}$.	A 4,2 K M (suivant $\vec{b}$) = 8,1 (valeur pour l'ion libre 9)	Article 3A
$HoZn_2$	13,5	Superposition de deux ondes sinusoïdales suivant $\vec{c}$, différence de phase entre les ondes 60,7° . Moments parallèles à $\vec{b}$.	A 4,2 K , M^o_{sin} = 9,4 Λ = 2,27 c (valeur pour l'ion libre 10)	Article 3B
	< 4	Deuxième transition magnétique		

TABLEAU I

Note : M^o_{sin} est l'amplitude de l'onde sinusoïdale et Λ est sa longueur d'onde.

BIBLIOGRAPHIE

1. M.A. RUDERMAN et C. KITTEL, Phys. Rev. 96, 99 (1954) ;
T. KASUYA, Progr. Theoret. Phys. (Japan) 16, 45 (1956) ;
K. YOSIDA, Phys. Rev. 106, 893 (1957).

2. B.R. COOPER dans Solid State Physics, Vol.21, édité par F. SEITZ et D. TURNBULL (Academic Press, N.Y. 1968).

3. W.E. EVENSON et S.H. LIU, Phys. Rev. 178, 783 (1969).

4. D. DEBRAY, (non publié).

5. M. ATOJI, J. Chem. Phys. 48, 3380 (1968) ; 48, 560 (1968) ; 51, 3877 (1969) ; 51, 3882 (1969).

6. W.F. BRINKMAN, J. Appl. Phys. 38, 939 (1967) ;
H. BEJERRUM-MØLLER et J.C. GYLDEN HOUMANN, Phys. Rev. Letters 16, 737 (1966).

7. T. NAGAMIYA dans Solid State Physics, Vol.20, édité par F. SEITZ et D. TURNBULL (Academic Press, N.Y. 1967).

8. W.C. KOEHLER dans Magnetic Properties of Rare Earth Metals, édité par R.J. ELLIOTT (Plenum, Londres, 1972).

9. W.M. LOMER, Proc. Phys. Soc. (London) 80, 489 (1962).

10. L. ROTH, H. ZEIGER et T. KAPLAN, Phys. Rev. 149, 519 (1966).

11. M.T. HUTCHINGS dans Solid State Physics, Vol.16, édité par F. SEITZ et D. TURNBULL (Academic Press, N.Y. 1965).

12. R.M. MOON, J.W. CABLE et W.C. KOEHLER, J. Appl. Phys. 35, 1041 (1964).

13. R.J. ELLIOTT et F.A. WEDGWOOD, Proc. Phys. Soc. (Londres) 84, 63 (1964).

14. A.J. FEDRO et T. ARAI, Phys. Rev. B6, 911 (1972).

15. H.B. CALLEN et E. CALLEN, J. Phys. Chem. Solids 27, 1271 (1966).

16. E. CALLEN, J. Appl. Phys. 39, 519 (1968).

17. B. COQBLIN, Conference on Rare Earths and Actinides, (Durham, 5-7 juillet 1971).

18. R.M. STERNHEIMER, M. BLUME et R.F. PEIRELS , Phys. Rev. 173, 376 (1968).

19. K.C. DAS et D.K. RAY, Solid State Comm. 8, 2025 (1970).

ARTICLES DE REFERENCE

3A. "Magnetic Structures of $CeZn_2$ and $TbZn_2$"
J. Chem. Phys. 56, 4325 (1972).

3B. "Magnetic Structure of $HoZn_2$"
J. Chem. Phys. 57, 2156 (1972).

3C. "Magnetic Structure of $NdZn_2$"
A paraître, J. Chem. Phys. 1 mars 1973.

C H A P I T R E 4

ETUDE DE L'ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE ET DE L'EFFET DU CHAMP APPLIQUE SUR LES STRUCTURES MAGNETIQUES SINUSOIDALES DES COMPOSES $TbZn_2$ ET $HoZn_2$

RESUME DES RESULTATS OBTENUS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à la détermination expérimentale des coefficients d'anisotropie magnétocristalline des composés $TbZn_2$ et $HoZn_2$ et à l'étude de l'effet du champ appliqué sur les structures sinusoïdales de ces alliages (voir Chapitre 3), à partir des mesures de diffraction de neutrons effectuées sur une poudre. Ces mesures ont été complétées par des mesures d'aimantation faites en fonction du champ appliqué sur des échantillons polycristallins. L'article 4A ci-joint rapporte en détail les mesures expérimentales et leur interprétation. Nous nous sommes limités aux cas où les structures magnétiques sont sinusoïdales ; en effet à notre connaissance, aucune étude de ce genre n'a été faite à ce jour sur de telles structures ; de plus quand ces alliages présentent une structure antiferromagnétique colinéaire (Article 3A et 3B, Chapitre 3), il y a une petite composante ferromagnétique dont la présence complique beaucoup l'interprétation. Nous avons donc effectué les mesures à 62,4 K pour le cas de $TbZn_2$ et à 4,2 K dans le cas de $HoZn_2$. Au-dessous de ces valeurs respectives de la température, les composés présentent une structure antiferromagnétique colinéaire.

Le zinc étant diamagnétique, les propriétés magnétiques de $TbZn_2$ et $HoZn_2$ sont déterminées par les moments localisés 4f des ions de terre rare et leur interaction avec l'entourage métallique. L'Hamiltonien du système de moments localisés en présence d'un champ magnétique appliqué sera formé des termes correspondant aux énergies dues à l'échange, l'anisotropie, la magnétostriction et au champ appliqué. Nous supposons, comme on le fait[1] habituellement dans le cas de terres rares lourdes (à l'exception de Gd), que l'anisotropie est due au seul champ cristallin (on néglige ainsi l'anisotropie d'échange et les interactions dipole-dipole). Nous négligeons également les effets de magnétostriction, les mesures des paramètres du réseau effectuées à 62,4 K pour $TbZn_2$ et 4,2 K pour $HoZn_2$ ayant montré que ces effets sont très petits sinon nuls (Articles 3A et 3B, Chapitre 3). Enfin, nous supposons que, quand le champ appliqué est faible, la variation de l'énergie d'échange due au champ appliqué est petite par rapport à celle de l'énergie d'anisotropie. Cette hypothèse est raisonnable puisque aux températures considérées, l'énergie d'anisotropie est le terme prépondérant dans l'Hamiltonien, comme le montre l'existence même d'une transition magnétique au-dessous de ces températures. Dans ces conditions, l'orientation des moments par rapport au réseau cristallin est déterminée par l'anisotropie du champ cristallin et l'action du champ appliqué.

Les alliages RZn_2 (R = terre rare) ont une structure cristalline orthorhombique centrée du type $CeCu_2$, les ions terre rare occupant les sites de

symétrie C_{2v}-mm2 (voir Chapitre 1). Dans le cas d'une telle symétrie, l'énergie d'anisotropie peut être écrite de façon phénoménologique sous la forme :

$$E_K = \sum_L \sum_{M=-L}^{L} K_L^M \, Y_L^M(\theta,\varphi) \qquad \begin{pmatrix} L = 2,4,6 \\ M = 0,2,4,6 \end{pmatrix} \qquad (4.1)$$

où θ et φ correspondent aux angles polaire et azimuthal des vecteurs moments magnétiques en prenant comme axes de référence les directions $\vec{c}$ et $\vec{a}$ de la maille orthorhombique. Il faut noter que, dans le cas de la symétrie C_{2v}-mm2 , M est un entier pair (y compris la valeur zéro) si on se réfère aux axes orthorhombiques. En ne conservant, en première approximation, que le terme correspondant à $L=2$, (4.1) peut s'écrire,

$$E_K = K_2^o \, (3\cos^2\theta - 1) + K_2^2 \, \sin^2\theta \, \cos 2\varphi \quad . \qquad (4.2)$$

Nous devons noter que dans l'équation (4.2), K_2^o et K_2^2 dépendent de la température par l'intermédiaire du moment réduit m_r ($= m/m_s$) , m_s étant la valeur du moment magnétique à O K .

Les structures magnétiques sinusoïdales de $TbZn_2$ et $HoZn_2$ peuvent être décrites (Articles 3A et 3B, Chapitre 3) comme un ensemble de moments alignés suivant l'axe $\vec{b}$ et dont la valeur est modulée par une onde sinusoïdale transverse se propageant suivant l'axe $\vec{c}$. Pour des raisons de simplicité, nous restreignons notre étude au cas où le champ appliqué est perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$, c'est-à-dire, perpendiculaire aux moments magnétiques. A partir de l'équation (4.2), on peut écrire (pour plus de détail, voir Article 4A) la moyenne de la somme de l'énergie d'anisotropie et d'aimantation par ion de terre rare sous la forme :

$$E_m = K_2^o(3\cos^2\alpha \, \langle \sin^2\beta_n \rangle - 1) + K_2^2(1 - 2\langle \cos^2\beta_n \rangle - \cos^2\alpha \, \langle \sin^2\beta_n \rangle) - H\langle m_n \, \sin\beta_n \rangle \qquad (4.3)$$

où $\vec{m}_n$ est le moment de l'ion à l'extrémité de $\vec{R}_n$ (n est l'indice de strate le long de $\vec{c}$) , β_n est l'angle que $\vec{m}_n$ fait avec l'axe $\vec{b}$ et α l'angle que fait le champ appliqué avec l'axe $\vec{c}$.

Nous avons montré (voir Article 4A) que quand le champ est appliqué suivant le vecteur de diffusion, l'intensité (I_H) d'un satellite magnétique diminue lorsque le champ croît, par rapport à celle (I_o) en champ nul. La minimisation de (4.3) dans le cas où le champ est faible (donc β_n est petit), donne :

$$I_r = \frac{I_H}{I_o} = 1 - \frac{17}{9}\left(\frac{C_1^2}{C_2^2}\right)H^2 \qquad (4.4)$$

ou $$I_r = 1 - SH^2$$

avec $$C_1 = m_o \frac{22}{9\pi}$$

$$C_2 = \frac{22}{3} K_2^o \cos^2\alpha + \frac{22}{9} K_2^2 (2 - \cos^2\alpha) \qquad (4.5)$$

où m_o est l'amplitude de l'onde sinusoïdale quand $\vec{H} = 0$. La connaissance expérimentale de m_o , de S et α pour au moins deux satellites peut être alors utilisée pour déterminer K_2^o et K_2^2 .

Les résultats des mesures de diffraction de neutrons (Article 4A) montrent que les intensités des deux satellites les plus intenses ($000^{\pm}$ et 101^{-}) varient suivant (4.4), quand le champ appliqué est faible. L'équation (4.5) permet alors de déterminer les coefficients K_2^o et K_2^2 . Si on suppose que ces coefficients varient comme m_r^{2L} ($L = 2$), les valeurs correspondantes à 0 K peuvent être calculées. On obtient :

$K_2^o = 1{,}6\times10^{-16}$ ergs/Tb , $K_2^2 = 2{,}8\times10^{-16}$ ergs/Tb pour $TbZn_2$

$K_2^o = 1{,}3\times10^{-16}$ ergs/Ho , $K_2^2 = 2{,}7\times10^{-16}$ ergs/Ho pour $HoZn_2$.

Dans chacun des cas, les deux coefficients d'anisotropie sont positifs et $3K_2^o > K_2^2$. Alors la relation (4.2) indique qu'en champ nul, l'énergie d'anisotropie est minimale lorsque $\theta = \frac{\pi}{2}$ et $\varphi = \pm\frac{\pi}{2}$. Ceci explique l'alignement des moments magnétiques suivant l'axe $\vec{b}$, caractéristique commune aux composés intermétalliques RZn_2 (voir Chapitre 3). Il est à noter que les valeurs des coefficients déterminées ci-dessus sont environ d'un ordre de grandeur plus petites que celles trouvées[3,4] pour Tb et Ho . Cependant il n'y a pas de raison, a priori, d'avoir des valeurs semblables. Suivant la théorie du champ cristallin les valeurs des coefficients d'anisotropie dépendent[5] de la distribution de densité de charges ioniques autour de l'ion considéré. On sait[6] également que les électrons de conduction contribuent de façon appréciable à l'anisotropie. Puisque les contributions de ces deux facteurs (distribution de charges ioniques et électrons de conduction) sont différentes dans les alliages RZn_2 et dans le cas des métaux de terre rare, il n'est pas surprenant de trouver des valeurs différentes pour les coefficients d'anisotropie.

Dans le cas où le champ appliqué est plus intense, β_n (voir (4.3)) ne peut plus être considéré comme petit et par suite l'équation (4.4) n'est plus valable. Il faut tenir compte de la variation de l'énergie d'échange due au

champ appliqué. Il en résulte une lente décroissance de l'intensité, ce que l'expérience confirme. Quand H devient de l'ordre de 15 kOe, on observe des indices d'une transition métamagnétique dans les deux composés. Les mesures d'aimantation faites sur poudres sont en accord avec ce résultat.

Enfin, il est intéressant de noter que les intensités de certains satellites ne reprennent pas leurs valeurs de départ ($H = 0$) quand on supprime le champ appliqué. Par exemple, l'intensité du pic (011^{-}) de $HoZn_2$ reprend sa valeur initiale quand $\vec{H}$ redevient nul, tandis que celle du pic (101^{-}) ne la reprend pas. On observe cet effet dans le cas où le champ appliqué a atteint une valeur suffisamment élevée pour entraîner la transition métamagnétique. Une explication possible est alors la suivante : l'énergie d'anisotropie présente un puits de potentiel suivant certaines directions (rappelons que dans (4.2) nous avons négligé les termes $L = 4,6$). Ainsi les moments restent bloqués dans ces puits, alors même que le champ magnétique est supprimé.

En conclusion, on peut dire que la détermination expérimentale des coefficients d'anisotropie explique raisonnablement pourquoi les moments magnétiques sont alingés suivant l'axe $\vec{b}$. De plus, on trouve que les alliages $TbZn_2$ et $HoZn_2$ présentent une transition métamagnétique pour des valeurs de champ appliqué relativement faibles. Ceci est vraisemblablement valable pour les autres composés RZn_2 (Note additive à Article 3A, Chapitre 3). Il serait nécessaire de poursuivre le travail expérimental et aussi théorique pour donner une interprétation complète du comportement magnétique de ces alliages dans un champ appliqué. Le travail présenté dans ce chapitre doit être considéré comme une étape préliminaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.J. RHYNE dans Magnetic Properties of Rare Earth Metals, édité par R.J. Elliott (Plenum, Londres, 1972).

2. H.B. CALLEN et E. CALLEN, J. Phys. Chem. Solids 27, 1271 (1966).

3. J.J. RHYNE, S. FONER, E.J. McNIFF et R.J. DOCLO, J. Appl. Phys. 39, 892 (1968).

4. J.J. RHYNE et A.E. CLARK, J. Appl. Phys. 38, 1379 (1967).

5. R.J. ELLIOTT dans Magnetic Properties of Rare Earth Metals, édité par R.J. Elliott (Plenum, Londres, 1972).

6. K.C. DAS et D.K. RAY, Solid State Commun. 8, 2025 (1970).

ARTICLE DE REFERENCE

4A. "Magnetocrystalline Anisotropy and Effect of Applied Field on Sinusoidal Magnetic Structures of $TbZn_2$ and $HoZn_2$".

A paraître, Phys. Stat. Sol.(a).

CONCLUSION GENERALE

Cette étude de la chimie structurale ("crystal chemistry") et des propriétés magnétiques des composés intermétalliques RZn_2 (R = terre rare) montre que ces alliages sont uniques parmi les composés entre les métaux de terre rare et des métaux diamagnétiques en ce qui concerne leur structure cristalline et leurs propriétés magnétiques.

Tous les composés intermétalliques RZn_2 possèdent une structure cristalline du type $CeCu_2$. Les résultats d'une étude étendue de la chimie structurale de ces composés montrent que la formation de ce type de structure repose sur un assemblage topologiquement compact d'atomes sans liaisons chimiques dirigées. L'indice de compacité est au moins aussi élevé ou même plus élevé que celui des assemblages compacts cubique et hexagonal. La structure du type $CeCu_2$ est aussi caractérisée par une grande coordination des atomes. Par exemple, dans les composés RZn_2 le nombre de coordination de l'atome R est 18 ou 16 et celui de l'atome Zn est 13. Dans ce type de structure, il n'existe pas de contrainte stricte en ce qui concerne les dimensions relatives des atomes constituants et la concentration d'électrons de conduction. L'étude de chimie structurale établit ainsi les lignes directrices pour effectuer les substitutions possibles dans les composés RZn_2 par d'autres métaux tout en maintenant le même type de structure cristalline. On trouve que la structure de type $CeCu_2$ est suffisamment souple pour permettre la substitution des R et Zn par d'autres métaux dans certaines limites.

Les composés RZn_2 présentent une grande variété des propriétés magnétiques. $LaZn_2$ présente un paramagnétisme du type de Pauli. La susceptibilité observée (10^{-5} uem/cm^3) indique une densité d'états assez forte sur la surface de Fermi, ainsi que des effets d'échange et de corrélation entre électrons de conduction. Ceci est confirmé par les résultats de mesures de chaleur spécifique. La susceptibilité des alliages $SmZn_2$, $EuZn_2$ et $YbZn_2$ ne suit pas la loi de Curie-Weiss. Le comportement de $SmZn_2$ est expliqué par une faible différence d'énergie entre les multiplets de l'ion Sm^{+3}. Dans le cas de $EuZn_2$ et $YbZn_2$, un changement de l'état de valence avec la température explique le comportement de leur susceptibilité. La susceptibilité des autres alliages RZn_2 (R = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb et Ho) suit la loi de Curie-Weiss. Les valeurs de moments effectifs sont à peu près

égales à celles des ions libres. Les petites différences existant entre les valeurs des moments effectifs et les valeurs des moments des ions libres peuvent être attribuées à l'effet d'échange s-f et au champ cristallin.

Il est intéressant de noter que les alliages RZn_2 ont des températures de Curie paramagnétique (θ_p) positives, alors que la plupart de ces composés présentent à basse température un ordre antiferromagnétique. La théorie simple du type RKKY prédit une valeur θ_p négative. Une extension faite de la théorie simple prenant en compte, d'une part, l'intégrale d'échange s-f sous la forme d'un facteur de forme magnétique d'ion et, d'autre part, des interactions entre les électrons de conduction, prédit correctement le signe positif de la température de Curie paramagnétique.

Les mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) faites sur $GdZn_2$ donnent la valeur de l'intégrale d'échange s-f (quand $\vec{q} = 0$) $j_o = +0{,}009$ eV . Cette valeur de j_o est environ quatre fois plus petite que celle obtenue (+0,034 eV) à partir de moment effectif et peut être attribuée à l'effet "bottleneck". La largeur de raie observée est environ d'un ordre de grandeur plus faible que celle donnée par la relation de Korringa et met en évidence l'existence des interactions entre les électrons de conduction.

Tous les composés RZn_2 étudiés, à l'exception de $LaZn_2$, $PrZn_2$ et $YbZn_2$ présentent un ordre magnétique à basse température. L'absence d'ordre dans $PrZn_2$ est dû à l'effet du champ cristallin. Dans le cas de $YbZn_2$, on peut penser que Yb se présente sous forme d'un mélange d'ions bi- et trivalents et que la concentration d'états trivalents est trop faible pour créer un ordre coopératif à longue distance.

Les structures magnétiques de $CeZn_2$, $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$, déterminées par des mesures de diffraction de neutrons, montrent plusieurs variétés intéressantes. $CeZn_2$ présente un ordre antiferromagnétique colinéaire au-dessous de 7 K, les moments magnétiques étant alignés suivant l'axe $\vec{b}$ de la maille cristalline. Ceci indique le rôle prédominant des effets combinés du champ cristallin et de la magnétostriction par rapport à celui de l'échange dans l'établissement de la configuration magnétique, étant donné la grande extension radiale de la fonction d'onde 4f dans cet alliage. La structure magnétique de $NdZn_2$, qui s'ordonne au-dessous de 21 K, peut être décrite par la superposition d'une composante suivant l'axe $\vec{b}$ modulée sinusoïdalement, la propagation de la modulation étant dans la direction $\vec{c}$, et d'une composante ferromagnétique suivant l'axe $\vec{b}$. L'ordre magnétique initial dans le cas de $TbZn_2$ ($75 > T > 60$ K) et $HoZn_2$ ($13{,}5 > T > 4$ K) peut être décrit comme un ensemble de moments alignés suivant l'axe $\vec{b}$ et dont la valeur est modulée par deux ondes sinusoïdales se propageant suivant l'axe $\vec{c}$.

Dans le cas de $HoZn_2$, les deux ondes se propagent avec une différence de phase de 60,7° alors que cette différence est nulle dans $TbZn_2$. La périodicité de la modulation de moment magnétique, dans tous les cas mentionnés ci-dessus, n'est pas commensurable avec la maille cristalline. La présence des structures modulées dans $NdZn_2$, $TbZn_2$ et $HoZn_2$ montre que l'effet d'échange indirect est plus important que l'effet dû au champ cristallin et à la magnétostriction et que les surfaces de Fermi sont en forme de nid ("nesting features") dans ces alliages. A 60 K, on observe une transition du premier ordre dans $TbZn_2$ à une phase antiferromagnétique colinéaire, les moments étant alignés suivant l'axe $\vec{b}$. Dans le cas de $HoZn_2$, on observe des indices d'une telle transition au-dessous de 4 K . Ceci nous indique que les effets combinés du champ cristallin et de la magnétostriction deviennent importants à basse température. Dans le cas de $CeZn_2$ et $NdZn_2$, la valeur du moment magnétique à saturation est plus petite que celle de l'ion libre. Ceci est dû à l'effet du champ cristallin. Par contre, dans les cas de $TbZn_2$ et $HoZn_2$, la valeur de moment à saturation est environ celle de l'ion libre.

L'effet du champ appliqué sur les structures magnétiques sinusoïdales de $TbZn_2$ (à 62,4 K) et $HoZn_2$ (à 4,2 K) par diffraction de neutrons permet d'obtenir des valeurs des coefficients d'anisotropie magnétocristalline, à partir d'une théorie simple. Cette théorie explique assez bien la variation de l'intensité des satellites magnétiques pour les valeurs faibles de champ appliqué. Les valeurs des coefficients d'anisotropie magnétocristalline trouvées expliquent bien l'alignement des moments magnétiques suivant l'axe $\vec{b}$, mais sont environ dix fois plus petites que celles pour les terres rares concernées. Les différences peuvent être attribuées à la distribution différente de densité de charges ioniques autour de l'ion considéré dans les alliages et dans les métaux de terre rare. Quand le champ appliqué devient de l'ordre de 15 kOe, on observe des indices d'une transition métamagnétique dans les deux composés. Les mesures d'aimantation faites sur poudres sont en accord avec ce résultat. Enfin on trouve que les intensités de certains satellites magnétiques ne reprennent pas leurs valeurs de départ (champ nul) quand on supprime le champ appliqué.

En conclusion on peut dire que les propriétés magnétiques des composés RZn_2 peuvent être correctement expliquées en tenant compte des effets du champ cristallin, de la magnétostriction et des interactions d'échange indirect du type RKKY. Ceci n'est pas surprenant, étant donné que le zinc est diamagnétique et que les propriétés magnétiques de ces alliages sont déterminées par les électrons de la couche 4f de la terre rare et leur interaction avec l'entourage métallique. Cependant, certains résultats trouvés valent la peine d'être rappelés :

il est intéressant de noter l'état de valence de la terre rare qui se situe entre +2 et +3 dans $EuZn_2$ et $YbZn_2$, et sa variation progressive en fonction de la température. On peut donc utiliser ces deux alliages pour élucider le problème de la formation des moments localisés dans un métal. La structure magnétique sinusoïdale de $HoZn_2$ est également très intéressante : la différence de phase de 60° entre les deux ondes, alors que l'échange tend à fournir une structure correspondant à une différence de phase nulle. Il s'agit de savoir pourquoi $HoZn_2$ présente une telle différence de phase alors que les expériences montrent que la différence de phase est nulle dans $TbZn_2$. Enfin l'effet d'hystérésis observé suivant certaines directions du champ appliqué dans les structures magnétiques sinusoïdales de $TbZn_2$ et $HoZn_2$ est inhabituel et n'avait jamais été observé à ce jour dans un solide antiferromagnétique avec une structure cristalline orthorhombique. Il y a donc plusieurs caractéristiques magnétiques des alliages RZn_2 qui méritent une étude plus approfondie.

Les composés RZn_2 permettraient d'étudier les différents aspects du magnétisme des terres rares en faisant varier à peu près indépendamment les effets d'échange indirect et du champ cristallin. Ceci provient du fait que la structure du type $CeCu_2$ est suffisamment souple pour permettre la substitution des deux métaux composants par d'autres métaux. Par exemple, pour une terre rare définie, l'étude de la série $R(Zn_xCu_{1-x})_2$ présenterait un grand intérêt ; en effet le champ cristallin restant pratiquement le même dans toute la série, toute modification des propriétés magnétiques serait liée à un changement de concentration des électrons de conduction, c'est-à-dire, une modification de la surface de Fermi et donc de l'échange indirect.

Il serait intéressant en particulier de poursuivre une étude sur les composés RZn_2 dans les domaines suivants :

a) Une étude de la série $Tb(Zn_xCu_{1-x})_2$. Puisque $TbCu_2$ (qui a également la structure cristalline du type $CeCu_2$) ne présente pas de structure magnétique sinusoïdale, on peut étudier cette série pour déterminer à quelle valeur de x, une structure magnétique sinusoïdale apparaît.

b) Une étude approfondie de l'effet de champ magnétique appliqué sur les structures magnétiques sinusoïdales de $TbZn_2$ et $HoZn_2$.

c) Des mesures de susceptibilité magnétique de $EuZn_2$ et $YbZn_2$ aux hautes températures, pour étudier la transition, s'il y en a, de l'état magnétique à l'état diamagnétique. Cette étude peut être complétée par des mesures (par diffraction de rayons X) de la variation thermique des paramètres du réseau de ces alliages et de $LaZn_2$.

A P P E N D I C E

Articles de référence (publiés et soumis à publication)

Journal of the Less-Common Metals, 30 (1973) 237–248
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

CRYSTAL CHEMISTRY OF THE $CeCu_2$-TYPE STRUCTURE

D. DEBRAY

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 91-Gif-sur-Yvette (France)

(Received June 27, 1972)

SUMMARY

It has been established that the formation of the $CeCu_2$-type structure is primarily based on a high degree of space filling and absence of directed chemical bonding. The packing efficiency is at least as good or greater than cubic or hexagonal close-packing. There are no strict requirements either for the relative sizes of the components or for conduction electron concentrations.

INTRODUCTION

In the last decade, a number of intermetallic compounds of the stoichiometry AB_2 have been discovered which have the $CeCu_2$-type[1] crystal structure. Most of the compounds which exhibit this structure are those where A is a rare-earth metal and B is a metal of group IB or IIB of the Periodic Table, notably copper or zinc. A number of ternary compounds are also found to have the same structure type. A compilation of the rare-earth intermetallic compounds with the $CeCu_2$-type structure is given in Table I.

The theory of metallic phases and the stability of their crystal structure types is an enormously complex subject. No adequate theory of cohesion and structure of metallic phases is yet available. One therefore uses a body of semi-empirical and semi-quantitative concepts to understand the occurrence of various structure types in metal systems. This contains three themes: (a) the size factor, (b) the bond factor, and (c) the energy band factor. The concept of size factor is based on the role of atomic size and radius ratio in forming a structure type with the maximum possible of space filling and coordination. The bond factor is related to the tendency toward forming highly symmetrical structures permitting the formation of directed chemical bonds resulting from the hybridization of valence electron orbitals and/or sharing of electrons. The energy band factor is based on the role of conduction electron concentration and incorporates the ideas of Fermi surface and Brillouin zones. The idea is that a zone plane with a reasonable band gap lying near the Fermi surface lowers the total energy.

The purpose of this paper is to present a detailed study of the size and chemical bond factors in the $CeCu_2$-type crystal structure. The analysis is based on the rare earth compounds (RM_2), especially the RZn_2 compounds for most of

TABLE I

RARE EARTH INTERMETALLIC COMPOUNDS WITH THE $CeCu_2$-TYPE STRUCTURE

Compound	*a(Å)*	*b(Å)*	*c(Å)*
$CeCu_2$	4.425	7.057	7.475
$PrCu_2$	4.400	7.024	7.435
$NdCu_2$	4.387	7.059	7.420
$SmCu_2$	4.360	6.925	7.375
$EuCu_2$	4.434	7.250	7.553
$GdCu_2$	4.320	6..858	7.330
$TbCu_2$	4.310	6.825	7.320
$DyCu_2$	4.300	6.792	7.300
$HoCu_2$	4.280	6.759	7.290
$ErCu_2$	4.275	6.726	7.265
$TmCu_2$	4.266	6.697	7.247
$YbCu_2$	4.286	6.894	7.382
$LuCu_2$	4.245	6.627	7.220
$LaZn_2$	4.677	7.615	7.749
$CeZn_2$	4.641	7.539	7.501
$PrZn_2$	4.610	7.466	7.524
$NdZn_2$	4.585	7.404	7.561
$SmZn_2$	4.552	7.299	7.590
$EuZn_2$	4.728	7.650	7.655
$GdZn_2$	4.487	7.132	7.616
$TbZn_2$	4.492	7.142	7.595
$DyZn_2$	4.477	7.090	7.600
$HoZn_2$	4.456	7.039	7.641
$ErZn_2$	4.448	6.984	7.610
$TmZn_2$	4.433	6.949	7.597
$YbZn_2$	4.573	7.325	7.569
$LuZn_2$	4.416	6.866	7.600
$LaAg_2$	4.825	7.287	8.196
$CeAg_2$	4.800	7.090	8.205
$PrAg_2$	4.781	7.084	8.196
$NdAg_2$	4.772	7.027	8.153
$EuAg_2$	4.785	7.534	8.215
$YbAg_2$	4.663	7.211	8.184
$LaAu_2$	4.700	7.295	8.155
$CeAu_2$	4.528	7.203	8.068
$EuAu_2$	4.67	7.33	8.14
SmNiGa	4.347	6.972	7.413
GdNiGa	4.322	6.931	7.367
TbNiGa	4.302	6.884	7.347
DyNiGa	4.284	6.850	7.343
HoNiGa	4.279	6.829	7.329
ErNiGa	4.262	6.789	7.315
TmNiGa	4.247	6.750	7.305
YbNiGa	4.25	6.76	7.33
LuNiGa	4.216	6.678	7.290

For references see Iandelli *et al.*[2] for the binary compounds and Dwight[10] for the ternary compounds.

which complete structural data are available. It is hoped that this study will contribute toward understanding the crystal chemistry of the $CeCu_2$-type structure.

THE $CeCu_2$-TYPE STRUCTURE

The $CeCu_2$-type structure is body-centered orthorhombic, space group *Imma*, with four Ce(R) and eight Cu(M) atoms in equipoints 4e and 8h, respectively. The unknown positional parameters in the structure type are the z parameter of the R atom (z_R) and y and z parameters of the M atom (y_M and z_M). The structure can be visualized as built by stacking together sheets of R and M atoms in the sequence ABAB... along the a axis direction. The layers are stacked such that adjacent layers are displaced relative to each other by the translation $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ and fit closely together. In each layer, the larger R atoms form parallel zig-zag chains which are separated by the appropriate number of M atoms. Figure 1 shows this fundamental (100) layer for $CeCu_2$. Since identical layers above and below a particular layer

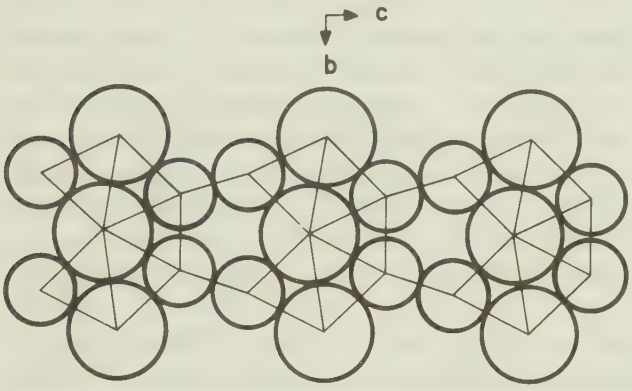


Fig. 1. Basic layer of the $CeCu_2$-type structure. Atoms in (100) plane of $CeCu_2$.

TABLE II

ATOMIC POSITIONAL PARAMETERS FOR $CeCu_2$-TYPE COMPOUNDS

R atoms in 4e: $(0\,\frac{1}{4}\,z)$, $(0\,\frac{3}{4}\,\bar{z})$.
M atoms in 8h: $(0\,y\,z)$, $(0\,\bar{y}\,\bar{z})$, $(0\,\frac{1}{2}+y\,\bar{z})$, $(0\,\frac{1}{2}-y\,z)$.

Compound	z_R	y_M	z_M
$CeCu_2$	0.5377	0.0510	0.1648
$LaZn_2$	0.544	0.057	0.164
$CeZn_2$	0.536	0.058	0.160
$SmZn_2$	0.532	0.054	0.166
$EuZn_2$	0.552	0.059	0.165
$TbZn_2$	0.530	0.044	0.166
$HoZn_2$	0.5281	0.0410	0.1663
$TmZn_2$	0.506	0.038	0.167
$YbZn_2$	0.5503	0.0587	0.1641
$EuAg_2$	0.54	0.06	0.17

For references see Iandelli *et al.*[2]. For $CeZn_2$ see Debray *et al.*[3].

are translated $\frac{1}{2}$ along both b and c directions, the bigger R atoms of these layers fit nicely into the large holes of the central layer, while the smaller M atoms do the same into the small holes. Apparently, therefore, there is a high degree of space filling in the structure type.

Complete structural parameters for all the rare-earth intermetallics with the $CeCu_2$-type structure are not yet available. However, data are available for the atomic positional parameters for $CeCu_2$[1], $EuAg_2$[2], $YbAg_2$[2], and most of the RZn_2[2,3] compounds. These available data are listed in Table II. It is seen that the positional parameters vary from compound to compound and depend on the R and M atoms involved. Thus, the $CeCu_2$-type structure is flexible enough to permit adjustments in the positions of the component atoms when their size changes.

COORDINATION NUMBER AND COORDINATION SHELL

Since the geometrical principles of good space filling and symmetry are reflected in the coordination number and coordination shell of an atom in a structure type, it is important to do a thorough study of these. The coordination number is the total number of neighbors and the coordination shell is the polyhedron obtained by joining the centers of these neighbors. In this discussion, the definition of a neighbor as given by Frank and Kasper[4] is used. They define a neighbor by defining the domain of an atom as the space surrounding the atom in which all points are nearer to the atom in question than any other. The domain is thus the space enclosed by the perpendicular bisector planes of the lines joining the central atom to all other atoms in the structure. Then any atom which has a common domain face with the domain of the central atom is called a neighbor of the central atom.

The above criterion of Frank and Kasper and the data of Tables I and II were used to determine the coordination numbers and coordination shells of the R and M atom in the RZn_2 intermetallic compounds. As a representative example, the neighbors of La and Zn in $LaZn_2$ and the respective interatomic distances are listed in Table III, while the coordination polyhedra are shown, respectively, in Figs. 2 and 3. It is seen that the La atom has 18 (6 La + 12 Zn) neighbors while the Zn atom has 13 (6 La + 7 Zn). However, since the positional parameters of the compounds differ slightly from each other, the coordination number and the coordination polyhedron of both the R and Zn atom may differ somewhat for the different compounds. In fact, the coordination number of the R atom in $HoZn_2$ and $TmZn_2$ is 16 (4R + 12Zn). The question of whether the coordination of the R atom is 18 or 16 is a borderline one. Little changes in the interatomic distances are sufficient enough to change the coordination number from 18 to 16 and *vice versa*. The situation is, however, different for the Zn atom. The coordination number of Zn in all the compounds was found to be 13 (6R + 7Zn). Incidentally, this study shows that the coordination numbers of 16 and 10 reported, respectively, for La and Zn in $LaZn_2$ by Bruzzione *et al.*[5] are erroneous.

Based on the above study of the RZn_2 compounds one can draw the following conclusions about the geometrical and topological features of the $CeCu_2$-type structure:

(1) The coordination polyhedra of the R and M atom are convex, bounded

TABLE III

NEIGHBORS OF La AND Zn ATOM AND THE CORRESPONDING INTERATOMIC DISTANCES IN $LaZn_2$

Atom	*Neighbors*	*Interatomic distance (Å)*
La	Zn_3	3.302
	Zn_4	3.302
	Zn_1	3.282
	Zn_2	3.282
	La_5	3.931
	La_6	3.931
	Zn_9, Zn_{10}	3.217
	Zn_7, Zn_8	3.217
	Zn_{11}, Zn_{12}	3.469
	Zn_5, Zn_6	3.469
	La_3, La_4	3.964
	La_1, La_2	4.698
Zn	Zn_6	2.691
	Zn_7	2.989
	La_5	3.282
	La_6	3.302
	Zn_1, Zn_2	2.701
	Zn_3, Zn_4	4.028
	La_1, La_2	3.469
	La_3, La_4	3.217

See Figs. 2 and 3 for explanations.

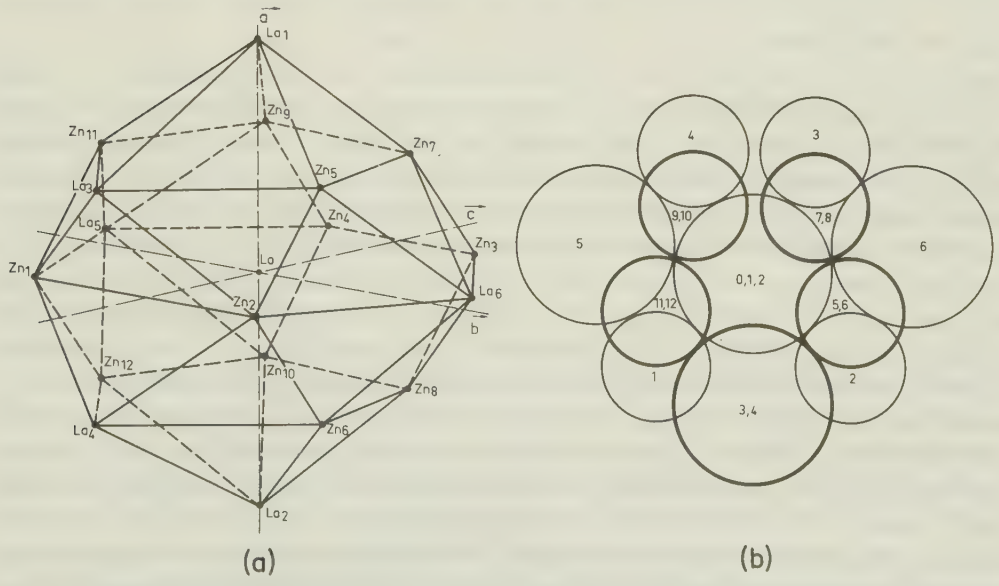
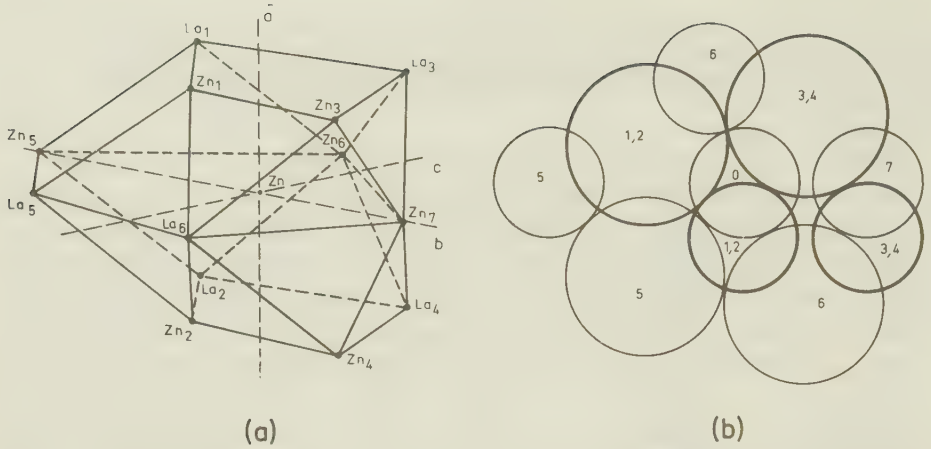


Fig. 2. Coordination polyhedron for La atom in $LaZn_2$. Coordination number: 18 (6 La + 12 Zn).



(a) (b)

Fig. 3. Coordination polyhedron for Zn atom in $LaZn_2$. Coordination number: 13 (6 La + 7 Zn).

by triangular and quadriangular faces, and have corners in which at least five (for R atom) or four (for M atom) faces meet.

(2) The coordination number of the R atom is either 18 or 16 and that of the M atom is 13.

(3) The structure is made of planar layers of atoms, containing tessellations of triangles and distorted pentagons.

(4) There exists a major skeleton of the R atoms. The ligands of the R sites are in tetrahedral disposition.

The above features come close to conforming to those of the Kasper-type[4] structures which are based on the geometrical requirements of sphere packing in a high degree. A high degree of space filling is thus an important feature of the $CeCu_2$-type structure. The deviations from the Kasper-type structures may be due to a tendency for higher space filling or the presence of directed chemical bonds.

PACKING EFFICIENCY

The packing efficiency in a structure type is usually defined as the ratio of the actual volume occupied by the atoms in a unit cell to the volume of the unit cell. Since the packing efficiency of the structure type is a measure of its close-packed nature, a discussion of the packing efficiency in the $CeCu_2$-type structure is appropriate here. However, according to the usual definition of packing efficiency, its value depends on how the size of an atom in a solid is defined. As can be seen from Table III, there is more than one set of R–R and M–M distances in the $CeCu_2$-type structure which are fairly close to one another and as such it becomes difficult to decide unambiguously on the size of both the R and the M atom. A measure of the packing efficiency in alloys and intermetallic compounds can also be obtained by a different approach which does not involve a direct definition of the atom size. If P_0 is the packing efficiency of the component metals ((assuming it is the same for both), P that of $CeCu_2$-type compound, then $P = P_0\,(V_0/V)$, where V_0 and V are volumes per formula unit of the component metals (computed in the right stoichiometry) and in the compound, respectively. Figure 4 shows a plot of V

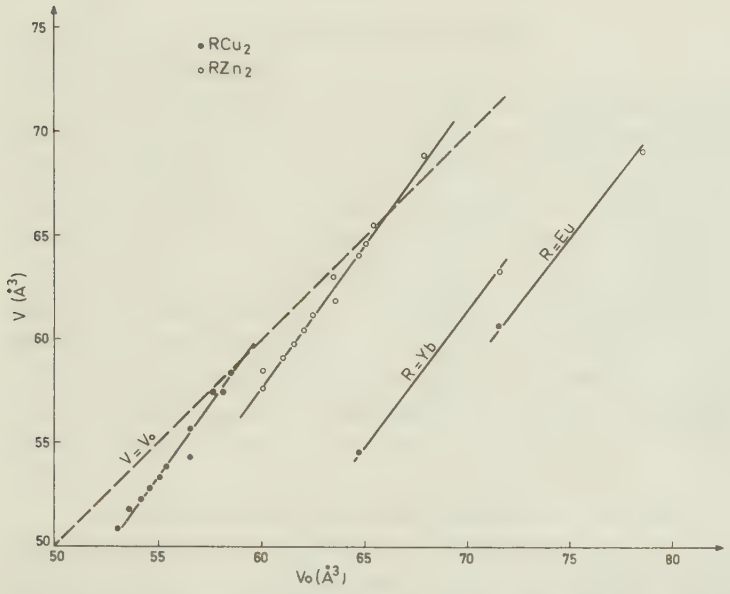


Fig. 4. Plot of volume per formula unit, V, of the compound against volume per formula unit, V_0, of the component metals (computed in the right stoichiometry) for RCu_2 and RZn_2 compounds.

against V_0 for the RCu_2 and RZn_2 compounds. All the points lie on or below the line $V = V_0$. In other words, space filling in these compounds is at least as good or greater than the cubic or hexagonal close-packing. The Eu and Yb compounds show an abnormally high packing efficiency compared to the others. These anomalous values are not difficult to understand. It is to be remembered that the above approach for comparing packing efficiencies can be valid only when the valence states of the metals are the same in the elemental and combined states. Magnetic susceptibility measurements for the RCu_2[6] and RZn_2[7] compounds bear out this in general. Definite exceptions occur in the case of Eu and Yb compounds, where the valence states of Eu and Yb are found to lie between 2 and 3 instead of 2 as in the elemental metals. In such a case Eu and Yb will have smaller sizes in their respective compounds than in their elemental states and will give apparent higher packing when computed in the above way. This is why the other $CeCu_2$-type compounds have not been included in Fig. 4 since their magnetic susceptibility values are not yet known. An interesting feature of the V *vs.* V_0 plot is that such a plot can be used to have an idea of the valence states of the R atoms in the compounds as compared with their values in the uncombined elemental states.

DIRECTED CHEMICAL BONDS

In a structure type which is controlled by the bond factor or the formation of directed chemical bonds, the lattice parameters are determined by a particular set or sets of chemical bonds or interatomic distances[8]. Such relevant interatomic distances in the $CeCu_2$-type structure would be $R–R_{5,6}$, $R–M_{7,9}$, and $M–M_6$ (Figs. 2 and 3). The lattice parameters of the RZn_2 compounds plotted against these distances did not reveal any smooth functional relationship. As an example, Fig. 5 shows a, b, and c as function of the bond length $R–M_{7,9}$ and fails to reveal any

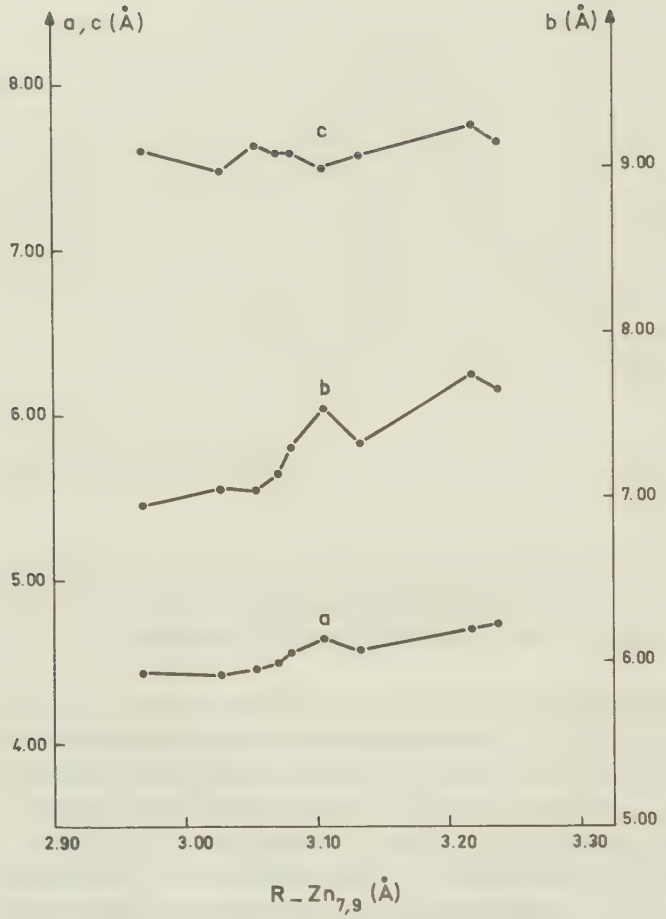


Fig. 5. Lattice parameters of RZn_2 compounds as function of interatomic distance R–$Zn_{7,9}$ (see Fig. 2).

smooth dependence. Of course, the R atoms form chains (Fig. 1) but the chain angle (between R_5 and R_6, Fig. 2) is found to vary in the range 156–177° for the RZn_2 compounds. It seems, therefore, that formation of directed chemical bonds is not a controlling factor in the $CeCu_2$-type structure.

The absence of any directional bonding is also supported by the fact that the $CeCu_2$-type structure is formed by metals which do not have highly asymmetric outer electron distribution for their atoms. For example, one should note that transition metals do not form this structure type. The existence of RNiGa ternary compounds does not violate this principle. Ni in rare-earth intermetallic compounds almost always is found to be non-magnetic[9] indicating that its 3*d* shell becomes filled by electron transfer. Of course, the 4*f* orbitals in the rare earths do have directional properties. However, since they are embedded deep in the interior of the ion core and have small radial extent compared to interatomic distances they do not generally take part in the bonding and influence only the magnetic properties.

DISCUSSION

The preceeding analysis shows that the $CeCu_2$-type structure is a highly close-packed one, the packing efficiency being at least equal to, or greater than,

the cubic or hexagonal close-packing. Also, there is no detectable presence of any directional bonding.

Two other features of the structure type should also be noted. First, the sum of the minimum R–R and M–M distances is approximately equal to twice the minimum R–M distance. For example, in $LaZn_2$, these distances are 3.931, 2.691, and 3.217 Å, respectively. The agreement is much better in the other compounds. This indicates that a discussion of the structure type based on a rigid sphere model of the atom is permissible. Second, the smallest R–M distance between adjacent layers is smaller than that in the same layer. This results in a value of the *a* parameter smaller than would be obtained from a simple stacking of the (100) layers. It seems as if the layers are "squeezed" together instead of being simply stacked together. This would also result in some "reshuffling" of the atomic positions in addition to what would be warranted simply by the relative sizes of the R and M atoms.

Since the description of the structure type based on the rigid sphere model is permissible, it would be interesting to investigate if the variation of the structural parameters from compound to compound is dictated merely by the varying sizes of the R and M atoms. This would, hopefully, also reveal the nature of "squeezing" mentioned above. The analysis can be done by constructing "made-up" compounds from the respective elemental metals by using their CN 12 metallic radii and fitting them into the basic layer of the structure type with the maximum number of contacts possible and finally stacking these layers with the appropriate translations. Figure 6 shows the (100) plane of such a made-up compound.

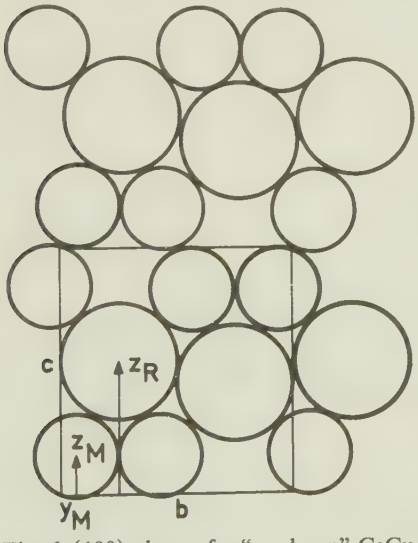


Fig. 6. (100) plane of a "made-up" $CeCu_2$-type compound. The unit cell is outlined.

The following expressions can be deduced for the structural parameters of a made-up compound:

$$a = 2\left[by_M - \tfrac{1}{2}c\left\{2(z_M + z_R) - \tfrac{3}{2}c\right\}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$b = 4R_R \sin\left(\beta_1 + \frac{\beta_2}{2}\right)$$

$$c = (R_R + R_M)[\sin(\beta_1 + \beta_2) + \sin\beta_1] + 2R_M \sin\beta$$
$$z_R = R_M \sin\beta + (R_R + R_M)\sin\beta_1$$
$$y_M = \tfrac{1}{4}b - R_M$$
$$z_M = R_M \sin\beta$$
$$\gamma = 2\left[180^\circ - \beta_1 - \frac{\beta_2}{2}\right],$$

where the angles β_1, β_2, and β are given by,

$$\cos\beta_1 = \frac{R_M}{R_R + R_M}; \qquad \sin\frac{\beta_2}{2} = \frac{R_R}{R_R + R_M}$$
$$\cos\beta = -\tfrac{1}{2}\left[\left(1 + \frac{R_R}{R_M}\right)\cos(\beta_1 + \beta_2) - 1\right].$$

In the above expressions, a, b, c are the lattice parameters; z_R, y_M, z_M are

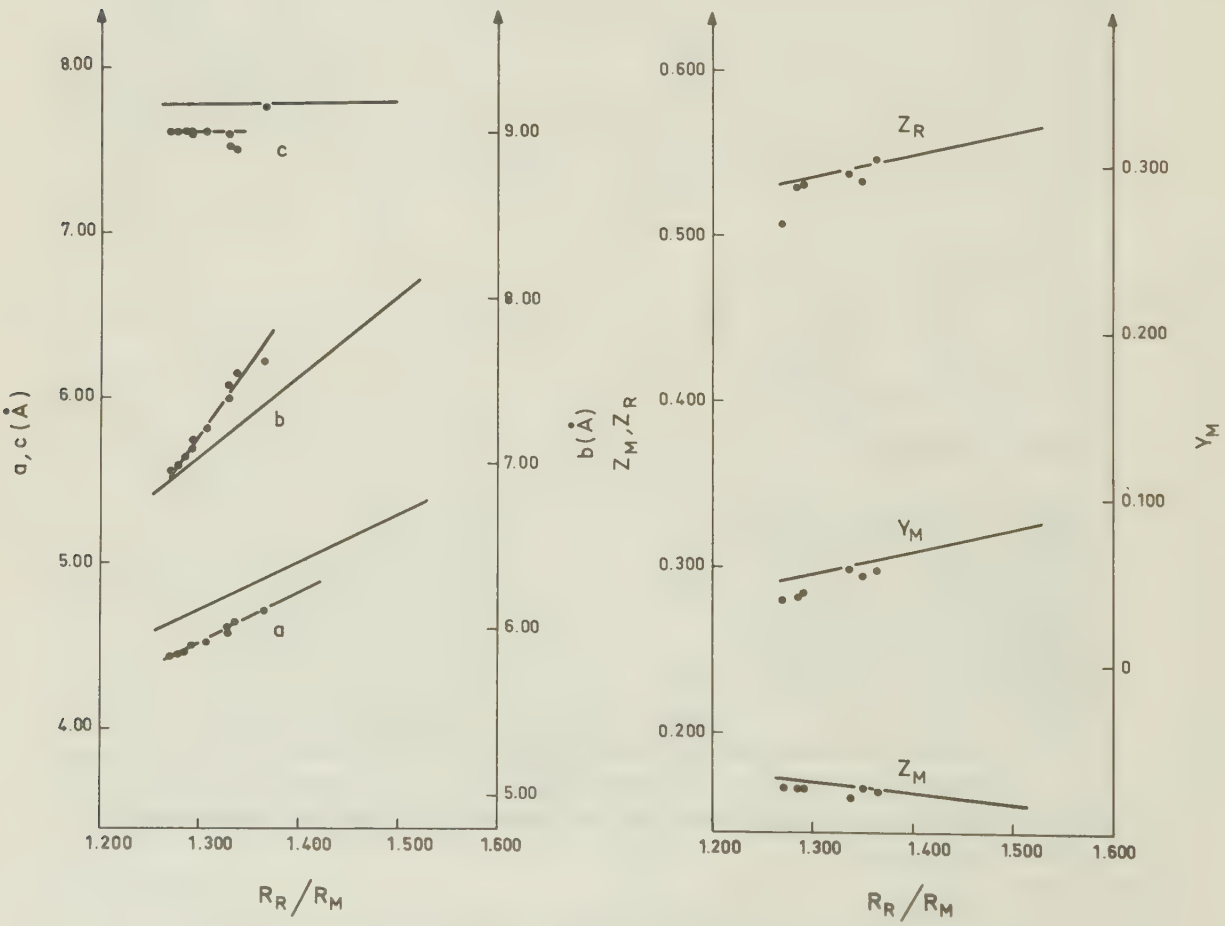


Fig. 7. Computed and experimental values of lattice parameters for the RZn_2 compounds.

Fig. 8. Computed and experimental values of atomic positional parameters for the RZn_2 compounds.

the positional parameters; γ is the R-atom chain angle; R_R and R_M are CN12 radii of the R and the M atom. In Figs. 7 and 8, the computed values are compared with those observed for the RZn_2 compounds. $EuZn_2$ and $YbZn_2$ have been excluded because of uncertain valence states of Eu and Yb in these compounds. Considering the fact that atoms are not, strictly speaking, rigid spheres, and the possibility of size adjustment on compound formation, the computed values are found to follow sufficiently closely an identical trend of variation as the observed values when the R atom size changes. In quantitative terms, however, the *a* and *c* parameters of the real compounds are consistently smaller than those of the made-up ones, while the contrary is true for the *b* parameter. Also, while there is little difference between the computed and observed values of z_R and z_M parameters (difference 1–2%), the computed y_M parameters are on an average 18% larger than those observed.

From the preceeding set of equations it can be shown that the *c* parameter is practically independent of the size of the R atom in the range of interest, but increases rapidly as the M atom size is increased. The *a* and *b* parameters, on the other hand, increase slowly with the M atom size. It is found that, in general, Zn has a smaller effective size in the RZn_2 compounds (*e.g.*, in $CeZn_2$, Zn has an effective radius 1.28 Å compared to CN12 value of 1.37 Å). The smaller observed values of the *c* parameter can thus be explained as due to a smaller effective size of Zn. However, this is not sufficient to explain the observed considerably smaller values of the *a* parameter and would also predict smaller values for the *b* parameter contrary to observation. A careful look at Fig. 6 shows that if the R and M atoms of a top layer sink in deeper into the holes of the layer below, the resulting reshuffling would cause lower values for the y_M and the *a* parameter and higher values for the *b* parameter. As discussed above, this is what is found to happen. Obviously, the reshuffling also results in better space filling. One can, therefore, say that though the structural parameters are primarily determined by the varying sizes of the R and M atoms, there is a final reshuffling of the atomic positions resulting from a tendency for a higher degree of close-packing. The driving force behind this may be magnetic or electrostatic energy considerations.

A comment on the ternary RNiGa compounds seems in order here. These compounds have cell dimensions (Table I) close to those of the RCu_2 compounds, indicating an effective M atom size close to that of Cu. This would not be surprising if there is an electron transfer between Ni and Ga giving Ni a closed $3d$-shell configuration.

The radius ratio as well as the conduction electron concentration values of the $CeCu_2$-type compounds lie over a range of values, indicating that for the formation of this structure type there is no strict requirement for either of them. However, since $LaCu_2$[2] has the AlB_2-type structure and since RAg_2[2] and RAu_2[2] compounds form the $CeCu_2$-type structure only with the light rare earths or with Eu and Yb, it seems there are limiting values for the relative sizes. The size requirement is also indicated by the fact that the ternary RNiGa compounds do not form[10] the $CeCu_2$-type structure with the light rare earths. The same cannot be said as regards conduction electron concentration. An interesting way to investigate this would be to study pseudobinary series of the type $R(M^I_{1-x}M^{II}_x)_2$, where M^I and M^{II} have similar metallic sizes but different valence electron concentrations.

REFERENCES

1 A. C. Larson and D. T. Cromer, *Acta Cryst.*, 14 (1961) 73.
2 A. Iandelli and A. Palenzona, *J. Less-Common Metals*, 15 (1968) 273 and references therein.
3 D. Debray, M. Sougi and P. Meriel, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 4325.
4 F. C. Frank and J. S. Kasper, *Acta Cryst.*, 11 (1958) 184; 12 (1959) 483.
5 G. Bruzzone, M. L. Fornasini and F. Marlo, *J. Less-Common Metals*, 22 (1970) 253.
6 R. C. Sherwood, H. J. Williams and J. H. Wernick, *J. Appl. Phys.*, 35 (1964) 1049.
7 D. Debray, W. E. Wallace and E. Ryba, *J. Less-Common Metals*, 22 (1970) 19.
8 W. B. Pearson, *J. Metals*, April (1970) 51.
9 K. N. R. Taylor, *Advan. Phys.*, 20 (1971) 602.
10 A. E. Dwight, *Proc. 7th Rare Earth Res. Conf., Coronado, Calif., Oct.* 1968.

Journal of the Less-Common Metals
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

MAGNETIC CHARACTERISTICS OF LANTHANIDE ZINC ($LnZn_2$) INTERMETALLIC COMPOUNDS*

D. K. DEBRAY AND W. E. WALLACE
Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa. 15213 (U.S.A.)
AND
E. RYBA
Department of Material Science, The Pennsylvania State University, University Park, Pa. 16802 (U.S.A.)

(Received April 6th, 1970)

SUMMARY

The magnetic characteristics of $LnZn_2$, with Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, and Yb, have been studied from 4° to 300°K. $LaZn_2$ is a Pauli paramagnet. All the other compounds except $SmZn_2$, $EuZn_2$ and $YbZn_2$ exhibit Curie–Weiss behavior from 100° to 300°K, with paramagnetic moments in close agreement with those expected for free tripositive ions. The behavior of $SmZn_2$ is due to the closeness of the multiplet spacing for the Sm^{3+} ion. The non-linearity of χ with T for $EuZn_2$ and $YbZn_2$ is ascribed to the variable valency of the lanthanide. Magnetic ordering is observed for all compounds except $LaZn_2$, $PrZn_2$ and $YbZn_2$ at temperatures ranging from 7°K ($CeZn_2$) to 68°K ($GdZn_2$). $NdZn_2$ and $GdZn_2$ order ferromagnetically; the other six compounds order antiferromagnetically. $PrZn_2$ becomes a Van Vleck paramagnet at low temperatures. The moment of Nd^{3+} is partially quenched by the crystal field. The magnetic behavior of the $LnZn_2$ compounds can be understood in terms of the RKKY interaction. The effective s–f exchange interaction for $GdZn_2$ is evaluated as 0.15 eV as compared with 0.09 eV obtained from esr (g-shift) measurements.

I. INTRODUCTION

In the last few years, a number of AB_2 intermetallic compounds have been discovered which exhibit the KHg_2 type ($CeCu_2$-type) crystal structure, first described by DUWELL AND BAENZIGER[1]. Most of the compounds which exhibit this structure are those of the rare-earth metals with copper and zinc. The existence of this structure type appears to be somewhat anomalous in view of the large number of AB_2 intermetallic compounds with nearly the same metallic radius ratios, and electro-

* This work was assisted by the National Aeronautics and Space Administration at the University of Pittsburgh and the Atomic Energy Commission at The Pennsylvania State University.

negativities which exhibit the Laves-phase crystal-structure types. An interesting observation about the KHg_2-type compounds is the conspicuous absence of transition metals and the fact that B is always a non-magnetic metal[2]. Bulk magnetic measurements on the $LnZn_2$ compounds were undertaken to study the valence states of the rare-earth metal in these compounds, from which information can be obtained on the conduction electron concentration. Preliminary magnetic data for some of these compounds were reported[3] earlier; these measurements were confined to the paramagnetic region. In this communication, we report on the magnetic characteristics of the $LnZn_2$ intermetallic compounds over a temperature range which covers both the paramagnetic and the magnetically ordered states.

II. EXPERIMENTAL

The $LnZn_2$ compounds (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb) were prepared by melting together stoichiometric amounts of 99.5+% rare-earth metal with 99.999% Zn in tantalum crucibles sealed under helium. The alloys so obtained were examined by metallographic and X-ray diffraction techniques, and were found to be single-phase except $LaZn_2$, $SmZn_2$, $GdZn_2$, and $TbZn_2$, which contained very minor amounts of a second phase.

Bulk magnetic measurements were made over the temperature range 4.2–300°K, through the use of a modified Faraday method, on finely-powdered samples of the compounds. Details of the equipment and other aspects of the experimental technique have been described by BUTERA *et al.*[4], FARRELL[5], and LEON[6]. The accuracy of the results obtained was estimated to be 2 to 3% for most magnetic susceptibilities, the exceptions being very low susceptibilities (of the order of 10^{-6} e.m.u./g), where the accuracy was only 5 to 10%. All the measurements were made in an applied field of 20 kOe.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Table I and Figs. 1–3 show the temperature dependence of magnetization and susceptibility of the $LnZn_2$ compounds. As can be seen in the Figures, the compounds with Ln = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb and Ho undergo magnetic ordering in the temperature range 7°–70°K. $NdZn_2$ and $GdZn_2$ apparently order ferromagnetically, while the others show antiferromagnetic transitions. Actually, $GdZn_2$ may be a metamagnetic material. Its magnetization-field curve[2] is concave upwards at low fields and the possibility exists that this compound is antiferromagnetic at low fields (< 5000 Oe). The compounds $PrZn_2$ and $YbZn_2$ do not show any magnetic ordering. The reciprocal mass susceptibility, χ_g^{-1}, is found to depend linearly on temperature in the region from 100°K upwards for the compounds in which Ln = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb and Ho. The values of the effective magnetic moment, μ_{eff}, and the asymptotic Curie temperature, or Weiss constant, θ, were derived from the linear part of the reciprocal susceptibility *vs.* temperature plots. The effective magnetic moments are in good agreement with the corresponding tripositive free-ion values for the compounds $PrZn_2$, $NdZn_2$ and $TbZn_2$. The experimental values are lower for $CeZn_2$ and $HoZn_2$, and higher for $GdZn_2$. $PrZn_2$ exhibits a deviation from Curie–Weiss behavior at temperatures lower than 30°K with no evidence of magnetic ordering. The compounds $SmZn_2$, $EuZn_2$, and

TABLE I

MAGNETIC DATA OF RZn_2 INTERMETALLIC COMPOUNDS*

Compound	T_N(°K)	θ(°K)	$\mu_{eff.}$	$g\sqrt{J(J+1)}$	$\mu_{sat.}$	g_J
$LaZn_2$	Pauli paramagnet					
$CeZn_2$	7	24	2.25	2.54	—	2.14
$PrZn_2$	—	14	3.56	3.58	—	3.20
$NdZn_2$	24**	28	3.40	3.62	1.82	3.27
$SmZn_2$	45	t.d.		0.82	—	0.71
$EuZn_2$	20	t.d.		0	—	0
$GdZn_2$	68**	70	8.48	7.94	6.91	7.00
$TbZn_2$	55 25	58	9.62	9.72	—	9.00
$HoZn_2$	12	26	9.71	10.60	—	10.00
$YbZn_2$	—	t.d.		4.54	—	4.00

* T_N is the Neél temperature, θ is the Weiss constant, $\mu_{eff.}$ and $\mu_{sat.}$ are expressed in μ_B per formula unit.
** Curie temperature.
t.d. = Temperature dependent.
Saturation moment at 4.2°K obtained by extrapolation to infinite field using the customary $1/H$ plot.

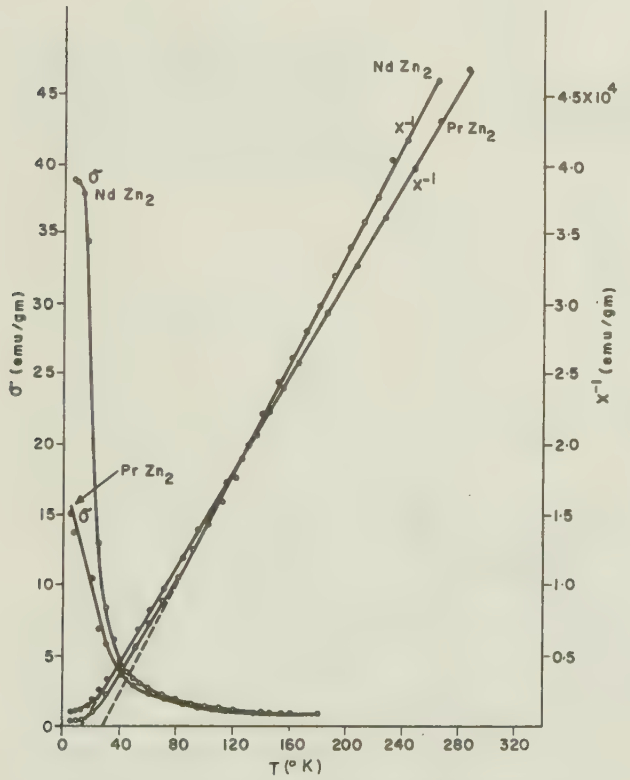


Fig. 1. Magnetization, σ, and reciprocal susceptibility, χ^{-1}, *vs.* T°K plots for $PrZn_2$ and $NdZn_2$.

$YbZn_2$ do not obey the Curie–Weiss law at any temperature. $LaZn_2$ is a Pauli paramagnet.

The observed magnetic characteristics of the compounds as described above can be understood reasonably well in terms of the free-ion picture for rare-earth ions

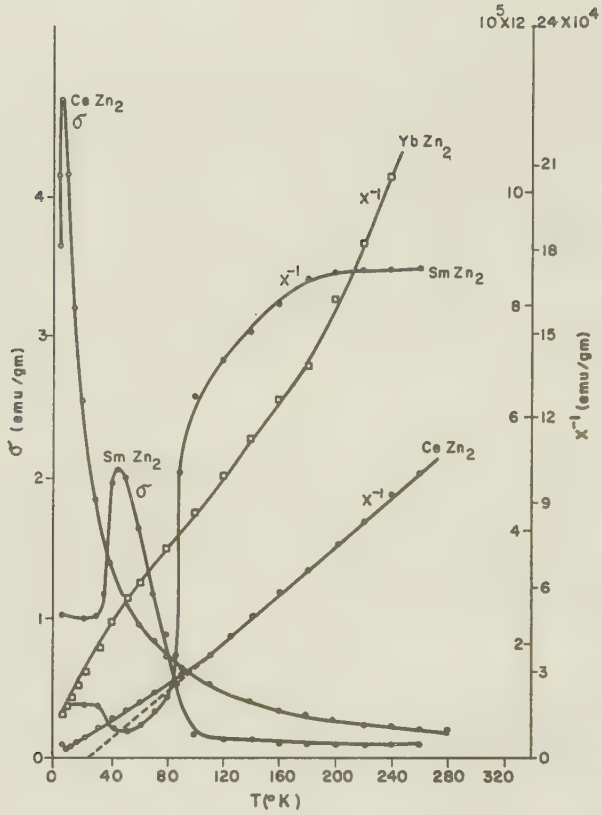


Fig. 2. Magnetization, σ, and reciprocal susceptibility, χ^{-1}, *vs.* T°K plots for $CeZn_2$, $SmZn_2$, and $YbZn_2$. On the χ^{-1} ordinate axis the left-hand scale applies to $YbZn_2$, the right hand scale to the others.

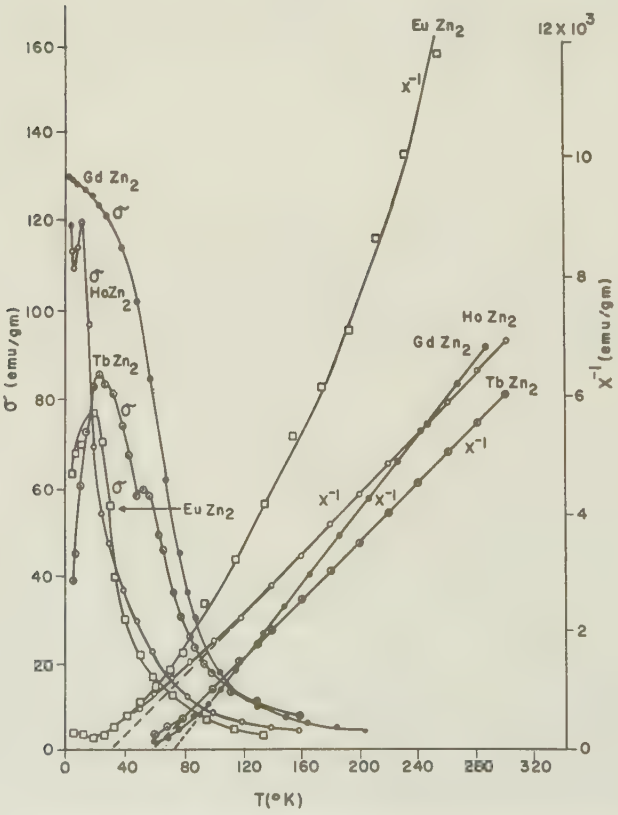


Fig. 3. Magnetization, σ, and reciprocal susceptibility, χ^{-1}, *vs.* T°K plots for $EuZn_2$, $GdZn_2$, $TbZn_2$ and $HoZn_2$.

modified by an RKKY (RUDERMAN AND KITTEL[7]; KASUYA[8]; YOSHIDA[9]) exchange interaction and the influence of the crystal field. The behavior of $CeZn_2$ is fairly well in line with the behavior observed in many other intermetallic compounds of Ce with non-magnetic metals, *e.g.*, CeCu[10], CeAl[11], etc. The reduced value of the effective magnetic moment compared with that of the free 3+ ion, and the relatively high value of θ, can be attributed to crystal field effects and possible valence changes. Ce, when alloyed with other nonmagnetic metals, is often found to experience valence changes through loss of its $4f$ electron partially, and sometimes completely, to the conduction band. In such a case, the band structure of the Ce compound is expected to differ significantly from the compounds in which the rare-earth elements have their normal valence. This may also introduce a difference in the indirect coupling mechanism of the localized moments[12], and hence alter magnetic interaction temperatures.

The observed departure from Curie–Weiss behavior in $PrZn_2$ at low temperatures is undoubtedly due to the effect of the crystal field, which removes degeneracy of the ground state of the free rare-earth ion. If the lowest state is a singlet, as temperature is lowered the Boltzmann factor operates to reduce the ions to the non-magnetic ground state. This causes a reduction in the susceptibility and a resultant departure from the Curie–Weiss law. The exchange interaction in this case is obviously too weak to cause ordering once a large population of the non-magnetic state has been reached, and the material becomes a Van Vleck paramagnet. Such a behavior is very common in intermetallic compounds of Pr, *e.g.*, PrBi[13]. At higher temperatures, the other levels are also populated and hence a Curie–Weiss law is obeyed with an effective magnetic moment in good agreement with the 3+ free-ion value. In $NdZn_2$, the ground state must be at least two-fold degenerate (Kramer's theorem) and hence must carry a moment. Exchange is expected to operate to render this compound magnetically ordered at low temperatures. The saturation moment of 1.82 μ_B in the ordered state is considerably lower than the free-ion value. The lower saturation moment may be due either to crystal field effect or to a complicated ferromagnetic arrangement of the rare-earth moments, or both. It seems likely that the reduction in moment is primarily a crystal-field effect. This can be inferred, partially, from the observations that:

(1) the saturation magnetizations (in μ_B per formula unit) for $NdZn_2$ and $NdNi_2$[14] are nearly equal, and

(2) the reduced moment of the latter compound has definitely been established as resulting from the effect of the crystal field[14,15].

In a cubic field, the ground Γ_6 (doublet) state has a magnetic moment, $\mu = 1.33 + \alpha H$; it contains a permanent and an induced component. α Gives the magnetic polarizability of the Γ_6 state and depends (inversely) on the strength of the crystal field splitting. It has been evaluated for the case of a pure, fourth order interaction by several authors[16,17] and more recently by SEGAL[18] with the inclusion of the sixth order contribution. Using the Curie temperature of $NdNi_2$ (16°K)[14] to obtain the molecular field in this compound, and the crystal field splitting for $NdNi_2$ (to evaluate α), one of us[19] has calculated the saturation moment of $NdNi_2$ to be 1.75 μ_B, in excellent agreement with experiment (1.80 μ_B). Lacking information as to the crystal field splitting for $NdZn_2$ it is not possible to make a similar calculation for it. However, it seems reasonable to believe that the situations in $NdZn_2$ and $NdNi_2$ are very similar, from which one would conclude (since the ordering temperature and, hence, the molecular fields, are not very different) that the Nd^{3+} moment in $NdZn_2$

should be about 1.8 μ_B or, possibly, a little higher in view of the higher ordering temperature of the zinc compound.

The crystal field effect in $GdZn_2$ is expected to be negligible since Gd^{3+} ion is in an all-spin state. Any deviation of the magnetic behavior from the free-ion type must, therefore, be due to the exchange interaction. The high value of the effective magnetic moment compared to the free-ion value is almost always observed when Gd metal is chemically united with a non-magnetic metal, and it is usually attributed to the exchange interaction between the spins of the Gd^{3+} ions and the conduction electrons[20].

The magnetic ordering in $TbZn_2$ is interesting in that there seem to be two antiferromagnetic transitions, one at 55°K and the other at 25°K. Neither of the transitions is due to any crystal structure change since low-temperature X-ray diffraction studies revealed no such transition of structure type[21]. The transitions are, therefore, due to magnetic ordering at two temperatures.

In $HoZn_2$, the effective magnetic moment is lower than the free-ion value. A lower effective moment for Ho has also been observed in HoAg[20].

The non-linear behavior in $SmZn_2$ and $EuZn_2$ is not due to the influence of the crystal field but instead to the details of their multiplet structure. It is known that for Sm^{3+} and Eu^{3+} ions the spacing of the multiplet levels is not large. In such a case, all the ions are not in their lowest multiplet state but are distributed over different J states, and Curie–Weiss behavior is not expected. The magnitude of susceptibility in $SmZn_2$ is found to be somewhat larger than the free-ion value at all temperatures in the paramagnetic region and this may be an impurity effect. In the case of $EuZn_2$ the susceptibility is much higher than expected if Eu is in the tripositive state. Also, the susceptibility becomes progressively larger as the temperature goes down. It seems, therefore, that Eu in $EuZn_2$ has a valence which is a mixture of the trivalent and divalent states with a high proportion of the latter. There seems to be a gradual conversion to the divalent state as the temperature is progressively lowered and at very low temperatures it becomes completely divalent. The situation in $YbZn_2$ seems identical except that the order of valence change is in the reverse direction, and at very low temperatures the susceptibility approaches the value expected for trivalent Yb. A similar behavior for Yb has also been reported[22] in $YbIn_3$. If, indeed, the valence states of Eu and Yb in the compounds are as described above, this should be reflected in the lattice parameters. This is found to be true and the lattice parameters for $EuZn_2$ and $YbZn_2$ are smaller than would be expected if Eu and Yb were completely divalent.

A very interesting feature of the $LnZn_2$ intermetallic compounds is the positive value of the asymptotic Curie temperature, θ, regardless of the type of magnetic ordering at low temperatures. A similar behavior has also been found in the LnAl compounds[11]. Such a behavior is not, however, surprising; it can be understood in terms of the RKKY theory. According to this theory, with $H_{ex} = -2\,JSs$, θ is given by:

$$k\theta = -\frac{3\pi z^2}{E_F} J^2(g_J-1)^2 J(J+1)\sum F(2K_F R), \qquad (1)$$

where:

$$F(2K_F R) = \frac{2K_F R\cos(2K_F R) - \sin(2K_F R)}{(2K_F R)^4} \qquad (2)$$

and k is the Boltzmann constant, z the electron/atom ratio, E_F the Fermi energy, $\bar{J}$ the effective exchange parameter, g_J the Lande g-factor, J the total angular momentum, K_F the Fermi wave number, and R the distance away from the rare-earth ion.

From these relations, it can be seen that the sign of θ is independent of $\bar{J}$, but depends on the sign of $\Sigma F(2K_F R)$. A positive value of θ indicates that this summation must be negative in the RZn_2 intermetallic compounds. The summation $\Sigma F(2K_F R)$ for the KHg_2-type structure was computed as a function of K_F, the Fermi wave number, and is shown in Fig. 4. The lattice parameters of $GdZn_2$[2] were used for this

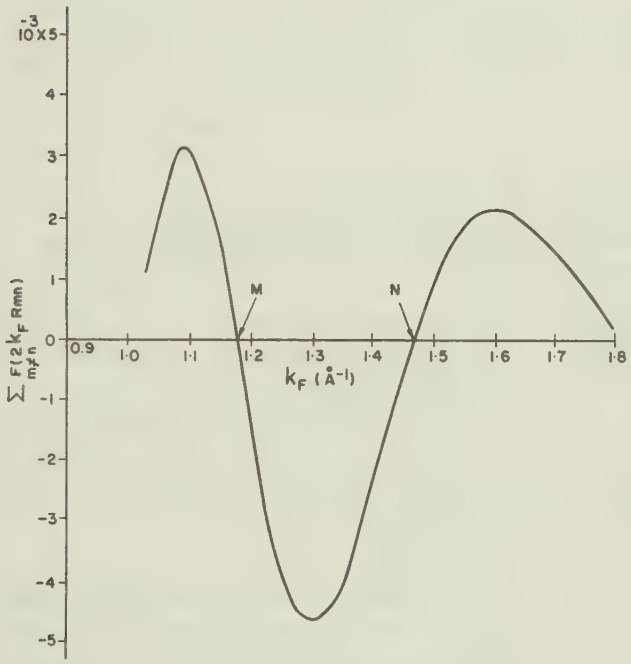


Fig. 4. Dependence of $\Sigma F\ (2K_F R_{mn})$ on conduction electron wave vector, K_F, in the KHg_2-type structure. R_{mn} is the distance between two rare-earth ions. Interatomic distances in $GdZn_2$ were used.

purpose. The free-electron value of K_F for $GdZn_2$ (assuming Gd and Zn contribute 3 and 2 electrons, respectively, to the conduction band) is 1.51 Å^{-1}. However, since $\Sigma F(2K_F R)$ must be negative to give a positive θ, it is obvious that the value of K_F must lie between the points M and N in Fig. 4. Thus, the value of K_F is less than the free-electron value. This is not unusual and is found to be true in many other cases[23–25]. Similarly, the free-electron value of K_F for $GdCu_2$ is 1.34 Å^{-1}, which lies between the points M and N. However, θ for this compound is negative[26], and hence K_F must lie close to a node of $\Sigma F(2K_F R)$ (since θ is relatively small). Consideration of this and the facts that K_F for $GdCu_2$ lies to the left of M whereas that of, for example, $GdZn_2$ must lie to the right, indicates that a choice of K_F equal to 0.8 K_F^0, where K_F^0 is the free-electron value, is reasonable. Using this value of K_F, the effective exchange parameter, $\bar{J}$, can be computed from (1) and (2) employing the experimental value of θ. This was done for $GdZn_2$ and $|\bar{J}|$ was found equal to 0.15 eV. This is in good agreement with the value of 0.09 eV obtained from g-shift measurements[27] on $GdZn_2$ and also with those

obtained from Knight shift measurements[23,24,28] in rare–Al and rare earth–copper compounds.

In conclusion, it can be said that the rare-earth atoms in a majority of the $LnZn_2$ compounds are in a tripositive valence state. Exceptions are $EuZn_2$ and $YbZn_2$. Eu is divalent at very low temperatures, but at high temperatures there is a gradual conversion to the trivalent state. Yb shows a similar behavior but in the reverse order.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank Dr. V. Udaya Shankar Rao for writing a computer program which was used to evaluate $\Sigma F(2K_F R)$.

REFERENCES

1 E. J. Duwell and N. C. Baenziger, *Acta Cryst., 8* (1955) 705.
2 D. K. DebRay, *M. S. Thesis (Metallurgy)*, The Pensylvania State Univ., 1969.
3 D. K. DebRay, E. Ryba and L. N. Mulay, *J. Appl. Phys., 38* (1967) 3459.
4 R. A. Butera, R. S. Craig and L. V. Cherry, *Rev. Sci. Instr., 32* (1961) 708.
5 J. Farrell, *Ph.D. Thesis*, Univ. Pittsburgh, 1964.
6 B. Leon, *Ph.D. Thesis*, Univ. Pittsburgh, 1969.
7 M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev., 96* (1954) 99.
8 T. Kasuya, *Progr. Theor. Phys. (Kyoto), 16* (1956) 45.
9 K. Yoshida, *Phys. Rev., 106* (1957) 893.
10 R. E. Walline and W. E. Wallace, *J. Chem. Phys., 42* (1965) 604.
11 B. Barbara, C. Becle, R. Lemaire and R. Pauthenet, *J. Appl. Phys., 39* (1968) 1084.
12 B. Caroli, *J. Phys. Chem. Solids, 28* (1967) 1427.
13 T. Tsuchida and W. E. Wallace, *J. Chem. Phys., 43* (1965) 2885.
14 J. Farrell and W. E. Wallace, *Inorg. Chem., 5* (1966) 105.
15 W. E. Wallace *et al. Colloq. CNRS, Paris ana Grenoble, May, 1969*, to appear.
16 W. G. Penney and R. Schlapp, *Phys. Rev., 41* (1932) 194.
17 D. Schumacher and C. A. Hollingsworth, *J. Phys. Chem. Solids, 27* (1966) 749.
18 E. Segal, unpublished calculations. See also W. E. Wallace and K. H. Mader, *Inorg. Chem., 7* (1968) 1627.
19 W. E. Wallace, unpublished calculations.
20 R. E. Walline and W. E. Wallace, *J. Chem. Phys., 41* (1964) 1587 and 3285.
21 D. K. DebRay and R. D. Hutchens, unpublished results.
22 K. H. J. Buschow, H. W. DeWijn and A. M. Van Diepen, *J. Chem. Phys., 50* (1969) 137.
23 K. H. J. Buschow, J. F. Fast, A. M. Van Diepen and H. W. DeWijn, *Phys. Status Solidi, 24* (1967) 715.
24 H. W. DeWijn, K. H. J. Buschow and A. M. Van Diepen, *Phys. Status Solidi, 30* (1968) 759.
25 A. M. Van Diepen, K. H. J. Buschow and H. W. deWijn, *J. Chem. Phys.*, in press.
26 R. C. Sherwood, H. J. Williams and J. H. Wernick, *J. Appl. Phys., 35* (1964) 1049.
27 D. K. DebRay and E. Ryba, submitted to *J. Appl. Phys.*
28 A. M. Van Diepen, H. W. deWijn and K. H. J. Buschow, *Phys. Status Solidi, 29* (1968) 1896.

JOURNAL DE PHYSIQUE *Colloque C 1, supplément au n° 2-3, Tome 32, Février-Mars 1971, page* C 1 - 1130

PARAMAGNETIC RESONANCE AND STATIC SUSCEPTIBILITY MEASUREMENTS IN $GdZn_2$ (*)

by D. DEBRAY and E. RYBA (**)
Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
BP n° 2, 91, Gif-sur-Yvette, France

Résumé. — On étudie en fonction de la température la résonance paramagnétique et la susceptibilité statique de $GdZn_2$. Le moment magnétique effectif de $GdZn_2$ est égal à 8,48 magnétons de Bohr ; les températures de Curie paramagnétique et ferromagnétique sont respectivement égales à + 70 °K et 68 °K. Le spectre de résonance est constitué d'une raie large unique, sans structure. Le facteur g ne dépend pas de la température et vaut 2,029 ± 0,005. On interprète les résultats expérimentaux à l'aide de la théorie RKKY des interactions d'échange s-f en tenant compte des effets de corrélation interélectroniques. On obtient de cette manière un paramètre d'échange effectif $(\bar{J})$ égal à + 0,018 eV.

Abstract. — Paramagnetic spin resonance has been observed in $GdZn_2$, supplemented by static susceptibility measurements, over a range of temperatures. $GdZn_2$ has an effective magnetic moment 8.48 Bohr magnetons, paramagnetic and ferromagnetic Curie temperatures, respectively, equal to + 70 °K and 68 °K. The resonance pattern is a single smooth, broad line. The g-value, independent of temperature, is 2.029 ± 0.005. The experimental data are interpreted using the RKKY theory of s-f exchange interaction taking into account correlation effects. The effective exchange parameter $(\bar{J})$ so obtained is + 0.018 eV.

I. Introduction. — One of the ways to study the interaction of local moments with the conduction electrons in a metallic host is by observation of paramagnetic resonance supplemented by static susceptibility measurements. In this paper, we report on such measurements in $GdZn_2$ over a range of temperatures. The compound $GdZn_2$ has the $CeCu_2$-type [1] crystal structure. This work was undertaken as part of a broader program to understand the occurrence of the $CeCu_2$-type structure in rare earth intermetallics as against the Laves phases and other competing structure types.

II. Experimental. — $GdZn_2$ was prepared by melting together stoichiometric amounts of 99.9 + % Gd with 99.999 % Zn in tantalum crucibles sealed under an inert atmosphere. Bulk susceptibility measurements were made through the use of a modified Faraday technique [2] over the temperature range 4.2°-303 °K. Resonance measurements were made by the usual reflection technique at 9.2 kMc on powdered samples ($\leqslant$ 44 microns) sealed in standard EPR tubes under an inert atmosphere to prevent oxidation. Measurements were made over the temperature range 153°-303 °K which is well within the paramagnetic region.

III.1 Experimental results. — The susceptibility of $GdZn_2$ obeys the Curie-Weiss law with an effective magnetic moment 8.48 Bohr magnetons and a paramagnetic Curie temperature (θp) + 70 °K. The compound undergoes ferromagnetic ordering below 68 °K. The resonance pattern is a single smooth (no fine structure), broad peak with the line shape typical of that expected within the skin-depth region of metallic particles. The spectra were analyzed by the method of Peter et al. [3] and due demagnetization corrections were made. The g-value is independent of temperature within the limits of experimental error and equal to 2.029 ± 0.005. We thus observe a g-shift, $\Delta g = + 0.037 \pm 0.005$. The linewidth DH (half-power half-width of the absorption part of resonance) increases linearly with temperature with

$$DH/T \simeq 4.4 \text{ gauss/°K}$$

(Fig. 1). The shape factor A/B [4] decreases with

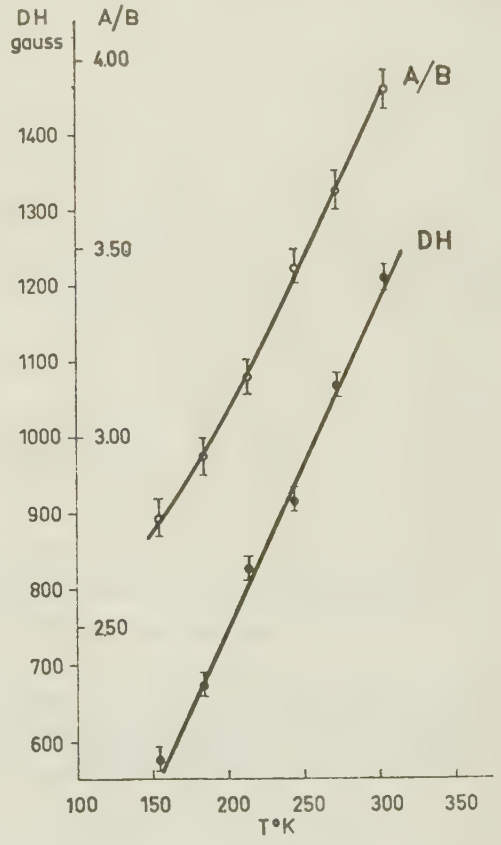


FIG. 1. — Temperature dependence of linewidth DH and shape factor A/B.

(*) Experimental part of this work was done, respectively, at the Pennsylvania State University and University of Pittsburgh, U. S. A. Analysis of experimental data was done at the first author's present laboratory.

(**) Pennsylvania State University, U. S. A.

falling temperature and appears to level off at a value of about 2.6.

III.2 **Analysis of results.** — In the simplest form of RKKY exchange interaction, $-\bar{J}.S.s$, between spins of the local moments and the conduction electrons, Δg [5], DH [6] and θp [7] are, respectively, given by,

$$\Delta g = \frac{\bar{J}\chi_e^0}{2\, n_0\, \mu_B^2} \tag{1}$$

$$DH = \frac{\pi(\Delta g)^2\, k_B\, T}{g\mu_B} \tag{2}$$

$$\theta p = -\left(\frac{3\,\pi Z^2}{4\, k_B\, E_F}\right) \times \times |\bar{J}|^2\,(g_J - 1)^2\, J(J+1) \sum_n F(2\, k_F\, R_{on} \tag{3}$$

where χ_e^0 is Pauli volume susceptibility of the conduction electrons, n_0 density of lattice sites, Z the electron/atom ratio and $F(x) = x^{-4}\,(x\cos x - \sin x)$. The $\sum$ in (3) is over all the local-moment sites. Other notations have their usual meanings.

Using lattice parameters of $GdZn_2$ [8] and assuming Gd and Zn atoms contribute 3 and 2 electrons, respectively, to the conduction band, $\bar{J}$ and DH were computed from (1) and (2). $\bar{J} = +0.18$ eV and $DH/T = 32.2$ gauss/°K. $\sum F$ as a function of k_F, the Fermi wave vector, is shown in figure 2. It is seen that

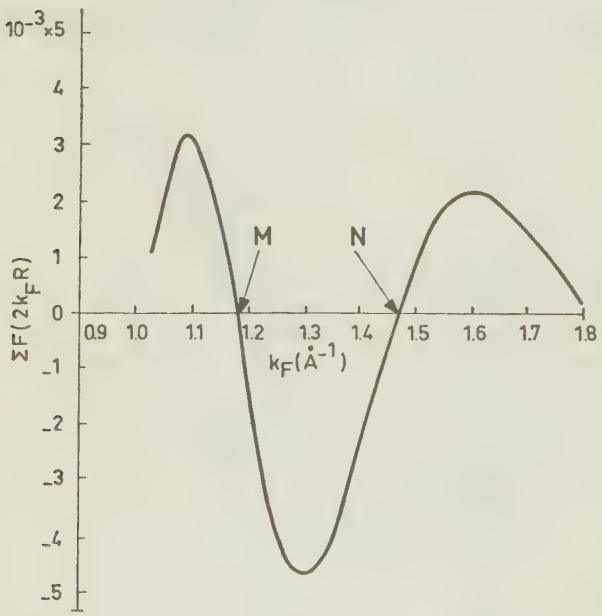


FIG. 2. — Dependence of $\sum_n F(2\, k_F\, R_{on})$ on k_F. Summation is over all rare earth ions.

for the free-electron value $k_F^0 = 1.50$ Å^{-1}, $\sum F$ is positive. However, $\sum F$ must be negative since θp for $GdZn_2$ is positive. Also, $GdCu_2$ ($CeCu_2$-type structure, $k_F^0 = 1.34$ Å^{-1}) has a small positive θp [9]. Such considerations indicate that a value of $\sum F$ corresponding to $k_F = 0.8\, k_F^0$ is reasonable. Similar conclusions have also been reached by other workers [10] for various rare earth intermetallics. Use of (3) then gives $|\bar{J}| = 0.44$ eV, twice the magnitude as obtained from g-shift. It should be noted that the sign of observed g-shift as well as its temperature independence is consistent with the observed enhanced effective magnetic moment and strict obeyance of Curie-Weiss law. However, the magnitudes of $\bar{J}$ obtained above are about an order larger than the values reported by most workers [11, 12, 13] for Gd^{+3} and Eu^{+2} in a metallic host. Also, the observed linewidth is about an order of magnitude less than the Korringa value (2). We believe that these discrepancies are a result of neglecting inter-electron correlation and exchange effects.

It is known that the inter-electron interactions enhance the host Pauli spin susceptibility [14] and at the same time pushes out the first zero of the RKKY oscillations [15] due to selective enhancement. The inter-electron interactions also alter the Korringa relation and give a linewidth $K(\alpha)$ times [16] the Korringa value. As a matter of check, the susceptibility of $LaZn_2$ (crystal structure same as $GdZn_2$ and practically same conduction electron concentration) was measured. The value so obtained after correction due to core demagnetization and possible impurities is $\simeq 10^{-5}$ e. m. u./cc. This value is about ten times the Pauli value and gives $K(\alpha) \simeq 0.1$. The corrected $\bar{J}$ and DH/T are, respectively, + 0.018 eV and 3.2 gauss/°K. Above considerations will also alter de Gennes relation (3) and are likely to bring in line the value of $|\bar{J}|$ obtained from it.

The temperature dependence of A/B is puzzling and not understood. In $GdZn_2$, the ionic susceptibility is at least 100 times larger than the conduction electron susceptibility and since the particle size is much larger than the skin-depth (a few microns), A/B should be $\simeq 2.6$ [4]. The observation of a smooth resonance line without any trace of fine structure combined with a low observed linewidth indicates negligible, if any, effect of crystal field. This is not surprising in view of the fact that the $4f^7$ configuration is very stable and there is additional screening by conduction electrons in a metallic host.

IV. Concluding remarks. — The observation of a positive g-shift indicates the dominance of true exchange (J_{true} always positive) over that due to interband 4f-conduction electron mixing (J_{band} always negative) [17]. However, since the interband contribution to $\bar{J}$ is sensitive to conduction electron character [17], the sign of $\bar{J}$ may be different for the same paramagnetic ion in different host metals. It is important to consider the effect of inter-electron interactions in interpreting paramagnetic resonance results and also when de Gennes relation (3) is used. The crystal field effect on Gd^{+3} in $GdZn_2$ is negligible, if any.

References

[1] Duwell (E. J.) and Baeziger (N. C.), *Acta Cryst.*, 1955, **8**, 705.
[2] Debray (D.), Wallace (W. E.) and Ryba (E.), due to be published in J. Less-Common Metals.
[3] Peter (M.), Shaltiel (D.), Wernick (J. H.), Williams (H. J.), Mock (J. B.) and Sherwood (R. C.), *Phys. Rev.*, 1962, **126**, 1395.
[4] Feher (G.) and Kip (A. F.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 337.
[5] Yosida (K.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 893.
[6] Korringa (J.), *Physica*, 1950, **16**, 601.
[7] De Gennes (P. G.), *J. Phys. Raduim*, 1962, **23**, 510.
[8] Debray (D.), unpublished results.
[9] Sherwood (R. C.), private communication.
[10] Van Diepen (A. M.), Ph. D. Thesis. 1968, University of Amsterdam.
[11] Peter (M.), Dupraz (J.), and Cottet (H.), *Helv. Phys. Acta*, 1967, **40**, 301.
[12] Coles (B. R.), Griffiths (D.), Lowin (R. J.) and Taylor (R. H.), *J. Phys. C. : Solid St. Phys.*, 1970, **3**, L 121.
[13] Schäfer (W.), Schmidt (H. K.), Hüfner (S.) and Wernick (J. H.), *Phys. Rev.*, 1969, **182**, 459.
[14] Wolff (P. A.), *Phys. Rev.*, 1960, **120**, 814.
[15] Giovanni (B.), Peter (M.) and Schrieffer (J. R.), *Phys. Rev. Letters*, 1964, **12**, 736.
[16] Moriya (T.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1963, **18**, 516.
[17] Watson (R. E.), Koide (S.), Peter (M.) and Freeman (A. J.), *Phys. Rev.*, 1965, **139A**, 167.

To be submitted for publication
to "Physical Review B"

DPh-G/PSRM/1052
November 1972

RKKY INTERACTION AND THE PARAMAGNETIC PROPERTIES OF RZn_2 INTERMETALLICS

by

D. DEBRAY and J. SAKURAI*

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique
CEN-Saclay, BP n°2, 91190 Gif-sur-Yvette
FRANCE

* Faculty of Science, University of Hiroshima,
Hiroshima, JAPAN

RKKY INTERACTION AND THE PARAMAGNETIC PROPERTIES OF RZn_2 INTERMETALLICS

D. DEBRAY

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique
CEN-Saclay, BP n°2, 91190 Gif-sur-Yvette
FRANCE

and J. SAKURAI*

Faculty of Science, University of Hiroshima
Hiroshima, JAPAN

An extended form of the simple RKKY theory which approximates the s-f exchange integral by the form factor of the local-moment density and considers the interelectron interaction between conduction electrons in a simple manner is developed and found to predict correctly the positive sign of the paramagnetic Curie temperatures of RZn_2 (R = rare earth) intermetallic compounds. The use of this form of the indirect exchange interaction, apparently, does away with the need for locating an effective Fermi wave vector as is found necessary when the simple theory is used.

I. INTRODUCTION

It is well known that the response of the conduction electrons to the s-f exchange interaction with the localized 4f spins in rare earth metals manifests as a spin polarization of the conduction electrons around the local moment producing an indirect effective 4f-4f coupling. This indirect exchange interaction between 4f spins at different sites is recognized to be primarily responsible for the diverse, and sometimes exotic, magnetic behavior of these

---

* Presently at Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 38-Grenoble, France.

metals. In intermetallics of rare earths with other non-magnetic metals, the magnetism is solely due to the rare earth component and, hence, the indirect exchange interaction mentioned above plays an identical role as in the rare earths themselves.

Basic to the understanding of the indirect exchange mechanism is the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) theory[1] which in its original analytic form involved approximations of perfectly free conduction electrons and a constant s-f exchange-coupling integral. As a result significant deviations have emerged between the predictions of the theory and experiment. For example, to explain the observed paramagnetic Curie temperatures (θ_p) of intermetallics of rare earths with other non-magnetic metals one is forced to choose a Fermi wave vector (k_F) smaller than the free-electron value k_F^o such that $k_F/k_F^o \simeq 0.7 - 0.9$ [2,3,4]. The choice of k_F is usually reached from a consideration of the magnetic behavior of pseudobinary systems in which the rare earth is substituted by a non-magnetic diluant like La, Y or Th and/or Knight shift measurements on the intermetallic under study. Recently, Sakurai et al[5] have used the form-factor approximation[6] for the s-f exchange integral to interpret the magnetic properties of Gd-intermetallics with the cubic crystal structure types. In this case also, a value of k_F smaller than the free-electron value had to be chosen for successful interpretation of experimental data. Fedro and Schaffer[7] also have used a functional form for a wave-vector dependent s-f exchange integral, used earlier by Robinson et al[8], for the rare earth metals, and have successfully interpreted the modulated magnetic structures of RAu_2 (R = rare earth) intermetallic compounds by a parameter-fitting process. It should be noted that such a process does not always reveal the inside story. In none of the above two cases, any account was taken of the deviation of the conduction electrons from the perfectly free nature.

The simple RKKY model[1] is an oversimplified description for real systems like the rare earths or their intermetallics. A realistic description must drop the assumption of a constant s-f exchange integral and also must consider the actual band structure of an interacting conduction electron gas. This, however, is an immensely complex problem and our present knowledge of the metallic state is inadequate for such an attempt. One is, therefore, forced to consider only extensions of the simple theory. This work is an attempt to understand the paramagnetic properties of the RZn_2 intermetallic compounds in terms of the indirect exchange mechanism extended from the simple RKKY model in a way as discussed in the following section.

II. INDIRECT EXCHANGE INTERACTION

A conduction electron interacts with the localized 4f spin via a spin-spin s-f exchange interaction which results when in the total Hamiltonian of the system an effective two-body electron-electron interaction $V(\vec{r}_{12})$ is included explicitly rather than through some average field approximation. Among the many processes which occur when one considers this additional term in the Hamiltonian as a perturbation, one is solely interested in those in which a conduction electron scatters and a localized state is occupied both before and after. The result is a spin polarization of the conduction electrons around the local spin. This polarization is oscillatory and long-range and is carried over to the vicinity of other local spins, which then interact with it resulting in an effective spin-spin interaction between the localized 4f electrons at different sites. The lowest order shift in energy of the system is of second order. The effective interaction between two local spins $\vec{S}_m$ at $\vec{R}_m$ and $\vec{S}_n$ at $\vec{R}_n$ can be written as[8],

$$H_{mn} = -2j(\vec{R}_m - \vec{R}_n)\, \vec{S}_m \cdot \vec{S}_n \qquad (1)$$

where

$$j(\vec{R}_m - \vec{R}_n) = \frac{1}{4N^2} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} |J_{sf}(\vec{k},\vec{k}')|^2 \frac{f_{\vec{k}}(1-f_{\vec{k}'})}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}}}\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \,. \qquad (2)$$

In the above expression $\vec{k}$ and $\vec{k}'$ are the wave vectors of the incident and scattered conduction electron, f is the Fermi occupation function, N the total number of atoms and $J_{sf}(\vec{k},\vec{k}')$ is the generalized exchange integral for the s-f exchange interaction. $J_{sf}(\vec{k},\vec{k}')$ is given by[8],

$$J_{sf}(\vec{k},\vec{k}') = N \int d^3\vec{r}_1\, d^3\vec{r}_2\, \Phi_L^*(\vec{r}_1)\, \Psi_k^*(\vec{r}_2)\, V(\vec{r}_{12})\, \Phi_L(\vec{r}_2)\, \Psi_{k'}(\vec{r}_1) \times e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_n} \,, \qquad (3)$$

Φ_L and Ψ represent respectively the localized and conduction electron orbital wave functions, the former being approximated by non-overlapping atomic-like functions $\Phi_L(\vec{r}-\vec{R}_n)$ and the latter by Bloch type, $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{\vec{k}}(\vec{r})$. The total interaction energy is given by,

$$H = -\sum_{m,n}^{m\neq n} j(\vec{R}_m - \vec{R}_n)\, \vec{S}_m \cdot \vec{S}_n \,. \qquad (4)$$

In those cases where Φ_L is degenerate, $\vec{S}$ in above expressions represent the total spin of the local moment provided the intraatomic exchange interaction is strong enough to retain the Hund-coupling even in the metallic state. The exchange integral $j_{sf}(\vec{k},\vec{k}')$ in such a case is a suitable average over the wave functions of all the local-moment electrons which make up $\vec{S}$. If, as in the rare earth metals, the orbital momentum is not zero and $\vec{J} = \vec{L}+\vec{S}$ is a good quantum number, then $\vec{S}$ is replaced by the projection of the spin along $\vec{J}$, viz. $(g_J - 1)\vec{J}$, where g_J is the Landé splitting factor. It should be noted that $j_{sf}(\vec{k},\vec{k}')$ does not depend on the lattice position $\vec{R}_n$ because of the translational symmetry of the Bloch functions.

The evaluation of the indirect exchange as given by (2) is possible only if one has a complete knowledge of the conduction band structure and the interaction $V(\vec{r}_{12})$. Model calculations[9] have shown that j_{sf} is a function of $\vec{k}$ and $\vec{k}'$. The importance of considering non-free conduction electrons has been emphasized and discussed by various authors[10]. As is known[11], the conduction bands of the rare earths and intermetallics of rare earths are comprised of overlapping multiple sub-bands. A proper treatment of the indirect exchange interaction must include this sub-band structure. A realistic treatment is thus immensely complex and has not so far been attempted even in a single instance. One usually makes approximations. Since j_{sf} is a sensitive function of $|\vec{k}-\vec{k}'|$ it is often assumed that j_{sf} depends only on $\vec{q} = \vec{k}-\vec{k}'$. Then, using the wave-vector dependent susceptibility, $\chi(\vec{q})$, which yields the response of the non-interacting electron gas to the exchange field of the localized spin,

$$\chi(\vec{q}) = N^{-1} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}+\vec{q}}}{\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}}} \qquad (5)$$

equation (2) can be written as,

$$j(\vec{R}_m - \vec{R}_n) = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{q}} |j_{sf}(\vec{q})|^2 \chi(\vec{q}) \; e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} , \qquad (6)$$

The interaction is thus pictorially separated into two parts, the driving exchange polarization interaction given by $j_{sf}(\vec{q})$, arising from the s-f interaction, and the response function of the system given by $\chi(\vec{q})$. Note that $\chi(\vec{q})$ is the susceptibility function per atom of the system. Although $\chi(\vec{q})$ above was taken as that for the non-interacting free-electron gas, it should be considered[10] more generally from the band picture and from the many-body point of view which includes interactions between electrons. The effect of inter-electron interaction on the free-electron behavior can be expressed as[12,13],

$$\chi(\vec{q}) = \frac{\chi^{o}(\vec{q})}{1 - v\chi^{o}(\vec{q})} = \frac{N^{o}(E_F)\, f(q)}{1 - vN^{o}(E_F)\, f(q)} \qquad (7)$$

where $N^{o}(E_F)$ is the free-electron density of states per spin per atom of the conduction electrons at the Fermi surface, v is a positive effective inter-electron interaction and $f(q)$ is the Lindhard function

$$f(q) = 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| .$$

Expression (7) is valid only if the effective interelectron interaction is of very short range and can be approximated by a delta function. This is not a very badly incorrect approximation since the effective interaction is likely to be strongly screened. Thus, the susceptibility is enhanced as compared to the free-electron value and falls off rapidly for higher q because of the nonlinear character of the enhancement. For j_{sf}, we make the form-factor approximation[6] of Overhauser. The assumption is that the effective two-body interaction $V(\vec{r}_{12})$ in (3) is a short-range interaction strongly shielded for dimensions small compared with the local-moment region and can be replaced by a delta function. $V(\vec{r}_{12})$ can not be a bare Coulomb interaction because that would give an infinitely large interaction between plane waves in the limit of vanishing momentum transfer $(\vec{k}-\vec{k}' \to 0)$ and would imply an extremely strong long-range interaction which is not valid for the rare earths or their intermetallics. The exchange integral can now be written, using plane waves for the Bloch orbitals, as

$$j_{sf}(\vec{q}) = j_{FF}(\vec{q}) = j_o \int |\Phi_L(\vec{r})|^2 \, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \, d^3\vec{r} \quad , \qquad (8)$$

where j_o is a constant. Expression (8) is simply the form factor of the local-moment density. It should be noted that the use of plane waves for the Bloch orbitals neglects the periodic part of the Bloch wave.

Using (7) and (8), equation (6) can be rewritten as,

$$j(R_m - R_n) = \frac{j_o^2}{2N} \sum_{\vec{q}} j_{FF}^2(q) \frac{N^{o}(E_F)\, f(q)}{1 - vN^{o}(E_F)\, f(q)} \, e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \quad . \qquad (9)$$

In the simple RKKY theory[1] one makes some extreme approximations to obtain analytical results. Thus $j_{sf}(\vec{k},\vec{k}')$ is set equal to a constant (j_o) and the

conduction electrons are considered as perfectly free. These approximations permit the summation in (6) and give

$$j(\vec{R}_m - \vec{R}_n) = -\frac{9}{2}\,\frac{\pi z^2 j_o^2}{E_F}\,F(2k_F R_{mn}) \qquad (10)$$

where $$F(x) = \frac{x\cos x - \sin x}{x^4} \quad ,$$

and z is the number of conduction electrons per atom. Expression (10) may be valid for very small values of $\vec{q}$ when the range of local-moment spin distribution is very small compared to wave lengths of the conduction electrons and the Fermi surface is well within a Brillouin zone.

In the molecular field approximation[14], the paramagnetic Curie temperature is given by, for the case of rare-earth local moments,

$$\theta_p = \frac{2(g_J - 1)^2 J(J+1)}{3k_B}\,\mathcal{J}(0) \quad , \qquad (11)$$

where k_B is the Boltzmann constant and $\mathcal{J}(0)$ is the value of $\mathcal{J}(\vec{Q})$ for $\vec{Q} = 0$, and $\mathcal{J}(\vec{Q})$ is the Fourier transform of the exchange energy (4). Thus,

$$\mathcal{J}(0) = \sum_{n}^{m\neq n} j(\vec{R}_m - \vec{R}_n) \quad . \qquad (12)$$

Making use of (9) one can now rewrite (12) as,

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}(0) &= \frac{j_o^2 N^o(E_F)}{2N} \sum_{n}^{m\neq n} \sum_{\vec{q}} \frac{j_{FF}^2(q)\, f(q)}{1 - vN^o(E_F)\, f(q)}\, e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \\
&= \frac{j_o^2 N^o(E_F)}{2N} \sum_{\vec{q}} \frac{j_{FF}^2(q)\, f(q)}{1 - vN^o(E_F)\, f(q)} \sum_{n}^{m\neq n} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \\
&= \frac{j_o^2 D^o(E_F)}{2M^2} \sum_{\vec{q}} \frac{j_{FF}^2(q)\, f(q)}{1 - vN^o(E_F)\, f(q)}\, \frac{1}{N_o} \sum_{n}^{m\neq n} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \\
&= \frac{j_o^2 D^o(E_F)}{2M^2} \left\{ \sum_{\vec{K}} \frac{j_{FF}^2(K)\, f(K)\, S(\vec{K})}{1 - vN^o(E_F)\, f(K)} - \frac{1}{N_o} \sum_{\vec{q}} \frac{j_{FF}^2(q)\, f(q)}{1 - vN^o(E_F)\, f(q)} \right\}
\end{aligned} \qquad (13)$$

In the above expression $D^o(E_F)$ is the density of states per spin per unit cell of the conduction electrons, M the total number of atoms per unit cell, N_o the

number of unit cells in the crystal, $\vec{K}$ is the reciprocal lattice vector and $S(\vec{K})$ is the structure factor defined by,

$$S(\vec{K}) = \sum_{L} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}_L} \tag{14}$$

The summation is over all the local-moment sites in the unit cell. In the case of the simple RKKY model, use of (10) and (12) gives

$$\mathcal{J}(0) = -\frac{9}{2}\,\frac{\pi z^2 j_o^2}{E_F}\sum_{n}^{m\neq n} F(2k_F R_{mn}) \quad , \tag{15}$$

where the summation is over all the local-moment sites taking one of them as the origin. We note that expression (13) is the same as that used by Sakurai et al[5] except for the modification due to interelectron interaction between the conduction electrons.

From a knowledge of the crystal structure parameters and the density of states at the Fermi surface one can compute $\mathcal{J}(0)$ in units of j_o^2 from expression (15), and when $j_{FF}(q)$ and v are known, from (13) as well. This is done in the following section for the RZn_2 intermetallic compounds.

III. APPLICATION TO RZn_2 INTERMETALLICS

Bulk magnetization measurements[15] on most of the RZn_2 intermetallic compounds show that quite a few of them (R = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho) obey the Curie-Weiss law in the paramagnetic state with effective moments close to the tripositive free-ion value. The paramagnetic Curie temperatures as shown in Table 1 are invariably positive. This is interesting in view of the fact that majority of the compounds listed in Table 1 undergoes antiferromagnetic ordering[16] at low temperatures. It was, therefore, thought interesting to investigate how the predictions of the indirect exchange interaction as discussed in section II compare with the experimentally observed θ_p values.

It would first be interesting to see how the predictions of the indirect exchange as given by (13) compare with those by (15) based on the simple model. To this purpose, $\mathcal{J}(0)$ was computed as a function of the Fermi wave vector using the structural parameters[17] of $GdZn_2$ and based on a free-electron parabolic conduction band. Computations were done for three different cases : a) simple RKKY model, b) $j_{sf}(\vec{q}) = j_{FF}(\vec{q})$ and non-interacting conduction electron gas ($v = 0$), c) $j_{sf}(\vec{q}) = j_{FF}(\vec{q})$ and interacting conduction electron gas ($v \neq 0$). For the last two cases $j_{FF}(\vec{q})$ was derived from the $4f^7$

wave function of the Gd ion calculated by Freeman and Watson[18], which represents not badly the form factor of Gd metal determined by Moon et al[19] by the polarized neutron diffraction technique. For the last case, a value of $v = 1.10407$ eV atom was chosen. This choice of v is explained later. In general, v may depend on q. However, this dependence is experimentally found[20] to be small, and, hence, was considered as a constant. The summations in (13) and (15) were extended in limits until excellent convergence was obtained. Figure 1 shows the computed values of $\mathcal{J}(0)$ in units of $|j_o|^2$ as a function of the Fermi wave vector k_F for the three different cases mentioned above. It can be seen that there are differences between the three cases as manifested by differences in amplitude, shape and values of k_F at which nodes appear. For example, the simple RKKY theory gives a negative $\mathcal{J}(0)$ at the free-electron k_F value (1.504 Å^{-1}) for $GdZn_2$, whereas the modified form, which makes the form-factor approximation for $j_{sf}(\vec{q})$ and includes interelectron interaction between conduction electrons, gives a positive $\mathcal{J}(0)$ in agreement with the experimentally observed positive sign for θ_p. It should be noted that if interelectron interaction between conduction electrons be neglected ($v = 0$ in equn.(13)), the result is again a negative $\mathcal{J}(0)$ contrary to observation. This shows how important it is to consider this effect. The form of the indirect exchange interaction discussed in sectionII and given by (13) can thus be considered as a definite improvement on the simple RKKY model[1].

It should be noted that the computation of Fig.1 was based on a free-electron parabolic band for the conduction electrons. However, as mentioned earlier, the conduction band in the rare earths are far from free-electron like[11]. There is a dominant role played by the 5d bands which strongly hybridize with the 6s-p bands. The electron bands in the vicinity of the Fermi surface are thus of mixed s-d character and are consequently much flatter than would be expected from a free-electron model, resulting in a higher density of states at the Fermi energy. The situation is expected to be identical in the RZn_2 intermetallics. It would, thus, be much more realistic to use the actual density of states in equn.(13) instead of the free-electron value. Unfortunately, however, no band structure calculations exist for these compounds. In the absence of such information, one can use the density of states as determined from heat capacity measurements after appropriate corrections for enhancement effects. The heat capacity data[21] of $LaZn_2$ was used for this purpose. Since $LaZn_2$ has the same crystal structure type[17] as the rest of the RZn_2 compounds and since La is trivalent in this compound (bulk magnetization measurements[15] show no evidence of any local moment), the conduction bands in $LaZn_2$ are expected to be reasonably

identical to those in the other RZn_2 compounds in which the rare earth is trivalent.

For a non magnetic metallic material, the heat capacity at low temperatures is given by,

$$\frac{C_p}{T} = \frac{C_v}{T} = \gamma + \beta T^2 + \alpha T^3 \qquad (16)$$

where γ is the electronic contribution, β the harmonic lattice contribution and α is a correction term related to the anharmonicity of the lattice vibrations. The electronic part is related to actual or bare density of states at the Fermi level by the relation,

$$\gamma = \lambda \gamma_o = \lambda \left(\frac{2}{3} \pi^2 N(E_F) k_B^2 \right) \qquad (17)$$

where λ is an enhancement factor (> 1) due to many-body effects like electron-electron, electron-phonon, and paramagnon interactions, respectively, and $N(E_F)$ is the bare density of states per spin at the Fermi level. A value of $\lambda = 1.60$ was arbitrarily chosen for $LaZn_2$. This value is not totally unreasonable in view of the fact that for most of the metals with a mixed s-d character of the conduction band and for which information are available, the value of λ lies in the range $1.60 - 2.90$ [22]. For illustrative purposes, Fig.2 shows the specific heat data for $LaZn_2$. A least-square fit of the data to equn.(16) gave $\gamma = 8.34$ mj/mole K^2, from which $N(E_F) = 0.368$ states per spin/eV atom was calculated using (17) and $\lambda = 1.60$, whereas the free-electron value, $N^o(E_F) = 0.217$ per spin/eV atom. One can, now, use the above value of $N(E_F)$ in (7) instead of the free-electron value and compute a value for v from the experimental spin susceptibility ($q = 0$) of $LaZn_2$. The spin susceptibility of $LaZn_2$ shows little temperature dependence and is $\simeq 10^{-5}$ emu/cc [3], after correction due to core demagnetization and possible impurities. The resulting value of v is 1.10407 eV atom. If enhancement effect is taken as 1.74 ($= \lambda$), the corresponding value of v is 1.20724 eV atom. It should be noted that the ratio $N(E_F)/N^o(E_F)$ is 1.696.

Expression (13) was subsequently used by replacing $N^o(E_F)$ by $N(E_F) = 1.696\ N^o(E_F)$ to compute $J(0)/|j_o|^2$ for the RZn_2 compounds listed in Table 1 and for both values of v mentioned above. These values are listed in Table 1 together with values of θ_p obtained by using relation (11) and of $|j_o|$ derived by equating the computed θ_p values against experimental ones.

Figure 3 shows a comparison of the experimentally observed and computed values of θ_p as a function of the rare earth. The computed values have been scaled to a common value of 70 degrees Kelvin for $GdZn_2$, which is also the experimental value. There is excellent agreement in the trend of variation with the single exception of $CeZn_2$. The anomalous behavior of $CeZn_2$ can be attributed to crystal field effects and/or possible valence changes. It is known that in Ce-intermetallics the crystal field effect can be substantial, sometimes of the order of a few hundred Kelvins[23], and as such, it is inappropriate to use the free-ion moment. Also, Ce, when alloyed with other non magnetic metals, is often found to experience valence changes through loss of its 4f electron partially, and sometimes completely, to the conduction band. This happens due to the proximity[24] of the Cerium 4f level to the Fermi level and mixing between 4f and conduction electrons. The result is an uncertain 4f-state occupancy and a 4f-character of the conduction electrons. The latter, in turn, may give rise to a higher density of states, and hence, a higher $J(0)$, which means a larger θ_p. It is interesting to note that the values of $|j_o|$ as listed in Table 1 are close to the values derived from Knight-shift measurements[2] using an effective Fermi wave vector k_F. In most of the cases, the values reported are negative and have been ascribed to interband mixing effects[25] between conduction electrons and 4f electrons.

IV. CONCLUSION

An extended form of the simple RKKY theory which approximates the s-f exchange integral by the form factor of the local moment density and considers interelectron interaction between conduction electrons in a simple manner is found to predict correctly the positive sign of the paramagnetic Curie temperatures experimentally observed for the RZn_2 intermetallic compounds. This, apparently, does away with the need for locating an effective Fermi wave vector as is found to be necessary when the simple theory is used. In spite of this success, however, the theory outlined and the resulting improvement should be regarded with reservation in view of the approximations involved. The most serious inadequacy, in the opinion of these authors, is neglecting the non-spherical nature of the Fermi surface and the relation between the geometry of the Fermi surface and the features of the susceptibility function.

REFERENCES

1. M.A. RUDERMAN and C. KITTEL, Phys. Rev. 96, 99 (1954) ;
T. KASUYA, Progr. Theoret. Phys.(Japan) 16, 45 (1956) ;
K. YOSIDA, Phys. Rev. 106, 893 (1957).

2. K.H.J. BUSCHOW, A.M. Van DIEPEN and H.W. de WIJN, J. Appl. Phys. 41, 4609 (1970);
K.H.J. BUSCHOW, A.M. Van DIEPEN and H.W. de WIJN, J. Appl. Phys. 42, 4315 (1971) and references therein.

3. D. DEBRAY and E. RYBA, J. Phys. (Paris), Suppl. 32, 1130 (1971).

4. B. LEON, V.U.S. RAO and W.E. WALLACE, J. Less-Common Metals, 24, 247 (1971).

5. J..SAKURAI, Y. KUBO, T. KONDO, J. PIERRE and E.F. BERTAUT, J. Phys. Chem. Solids (to be published).

6. A.W. OVERHAUSER, J. Appl. Phys. 34, 1019 (1963) and references therein.

7. A.J. FEDRO and J.C. SHAFFER, AIP Conference Proceedings, No.5 (1972).

8. J. KONDO, in Solid State Physics, vol.23, edited by F. SEITZ and D. TURNBULL (Academic Press, New York, 1969).

9. R.E. WATSON and A.J. FREEMAN, Phys. Rev. 152, 566 (1966) ; 178, 725 (1969).

10. C. HERRING in Magnetism, vol.IV, edited by G.T. RADO and H. SUHL (Academic Press, New York, 1966) ; T. KASUYA, in Magnetism, vol.IIB, edited by G.T. RADO and H. SUHL (Academic Press, New York, 1966) ; C. KITTEL in Solid State Physics, vol.22, edited by F. SEITZ and D. TURNBULL (Academic Press, New York, 1968).

11. For a review, see A.J. FREEMAN in Magnetic Properties of Rare Earth Metals, edited by R.J. ELLIOTT (Plenum Press, London, 1972).

12. P.A. WOLFF, Phys. Rev. 120, 814 (1960).

13. J. KANAMORI, Progr. Theoret. Phys.(Japan) 30, 275 (1963).

14. T. NAGAMIYA in Solid State Physics, vol.20, edited by F. SEITZ and D. TURNBULL (Academic Press, New York, 1967).

15. D. DEBRAY, W.E. WALLACE and E. RYBA, J. Less-Common Metals, 22, 19 (1970).

16. D. DEBRAY, M. SOUGI and P. MERIEL, J. Chem. Phys. 56, 4325 (1972) ;
D. DEBRAY and M. SOUGI, J. Chem. Phys. 57, 2156 (1972).

17. D. DEBRAY, J. Less-Common Metals (in press).

18. A.J. FREEMAN and R.E. WATSON, Phys. Rev. 127, 2058 (1962).

19. R.M. MOON, W.C. KOEHLER, J.W. CABLE and H.R. CHILD, Phys. Rev. B5, 997 (1972).

20. R.D. LOWDE and C.G. WINDSOR, Advan. Phys. 19, 813 (1970).

21. D. DEBRAY, R.D. HUTCHENS and V.U.S. RAO - These data and those of other RZn_2 compounds will be published in due course.

22. G.S. KNAPP and R.W. JONES, Phys. Rev. B6, 1761 (1972).

23. R.R. JOSEPH, K.A. GSCHNEIDNER,Jr. and R.E. HUNGSBERG, Phys. Rev. B5, 1878 (1972).

24. B. COQBLIN, Conference on Rare Earths and Actinides, Durham (England), 5-7 July, 1971.

25. R.E. WATSON, S. KOIDE, M. PETER and A.J. FREEMAN, Phys. Rev. 139, A167 (1965) ; R.E. WATSON, A.J. FREEMAN and S. KOIDE, Phys. Rev. 186, 625 (1969).

Table 1

Comparison of experimental and computed θ_p values for RZn_2 intermetallics.

Compound	θ_p^{exp}, K	$\}(0)/\|j_o\|^2$, eV		$\theta_p^{calc.}/\|j_o\|^2$, K		$\|j_o\|$, eV	
		v_1	v_2	v_1	v_2	v_1	v_2
$CeZn_2$	24	19.9×10^{-3}	43.5×10^{-3}	26.2	57.2	0.95	0.65
$PrZn_2$	14	30.7	52.1	190.3	322.9	0.27	0.21
$NdZn_2$	28	31.8	51.3	453.1	730.3	0.25	0.19
$GdZn_2$	70	26.8	38.8	3265.7	4730.6	0.15	0.12
$TbZn_2$	58	17.2	28.0	1394.0	2275.9	0.20	0.16
$HoZn_2$	26	16.4	26.2	570.1	911.0	0.21	0.17

v_1 = 1.10407 eV atom ; v_2 = 1.20724 eV atom

FIGURE CAPTIONS

Fig.1 - $\mathcal{J}(0)/|j_o|^2$ values as a function of the Fermi wave vector computed from equn.(13) for three different cases (see text). Structural parameters of $GdZn_2$ were used.

Fig.2 - Heat capacity of $LaZn_2$. The anharmonicity factor α (see equn.(16)) takes care of the deviation from linearity.

Fig.3 - Experimental and computed values of the paramagnetic Curie temperatures (θ_p) of RZn_2 intermetallics as a function of the rare-earth component. $v_1 = 1.10407$ eV atom and $v_2 = 1.20724$ eV atom .

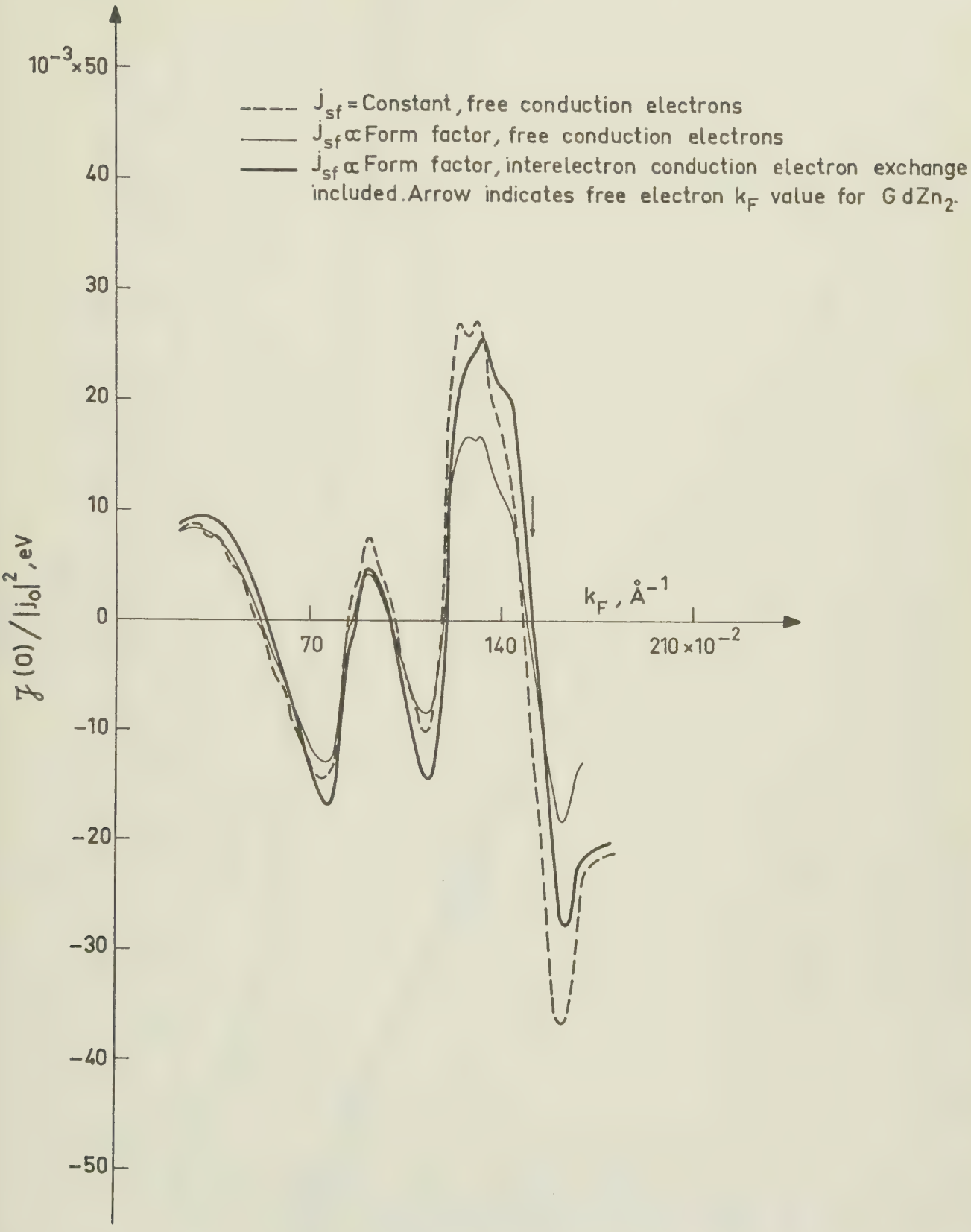

$10^{-3}\times50$
40
30
20
10
0
−10
−20
−30
−40
−50
$\mathcal{J}(0)/|j_0|^2$, eV
---- j_{sf} = Constant, free conduction electrons
—— $j_{sf} \propto$ Form factor, free conduction electrons
—— $j_{sf} \propto$ Form factor, interelectron conduction electron exchange included. Arrow indicates free electron k_F value for $GdZn_2$.
k_F, Å^{-1}
70
140
210×10^{-2}

Fig. 1

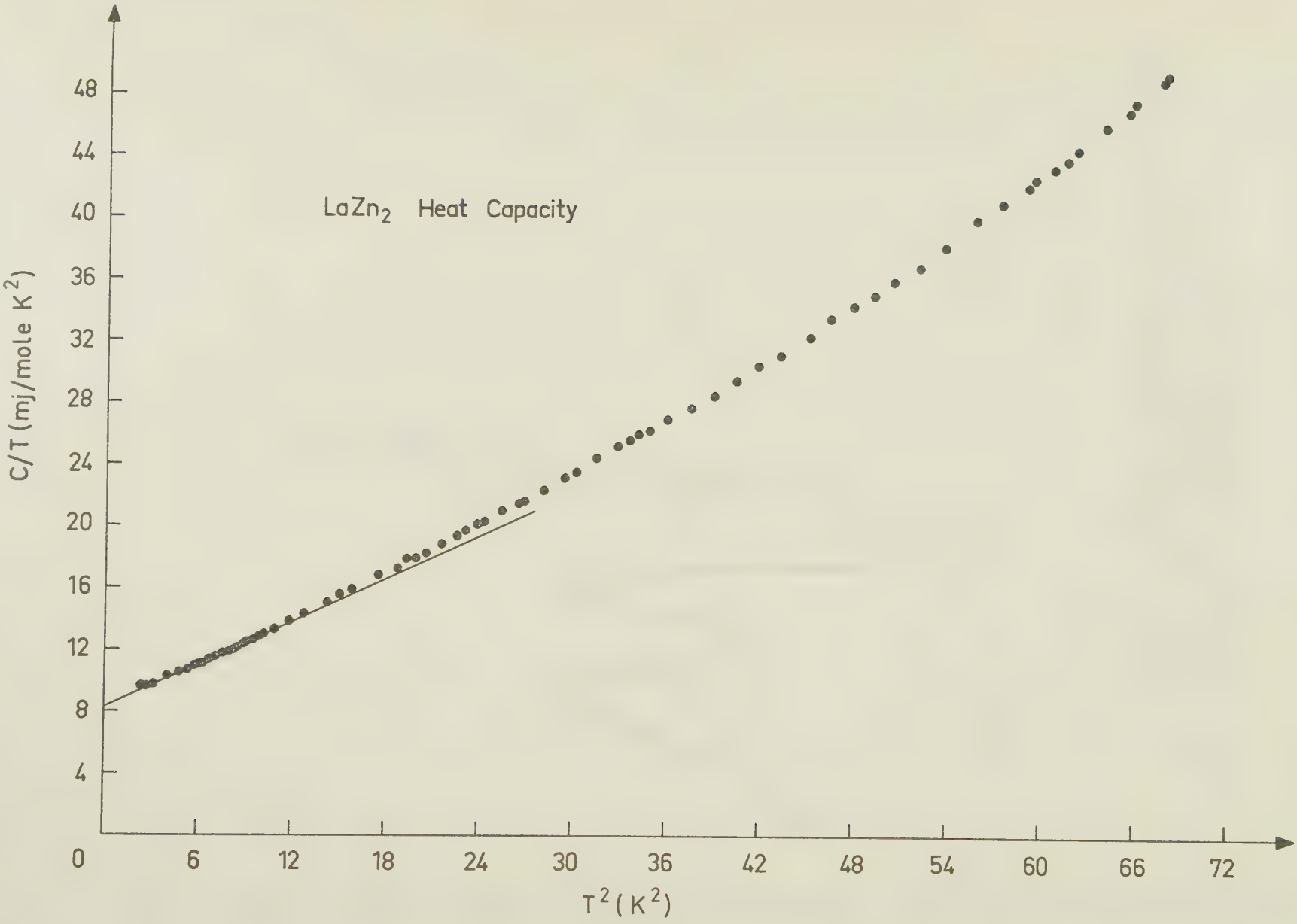

LaZn2 Heat Capacity
C/T (mj/mole K2)
T2 (K2)
0
4
8
12
16
20
24
28
32
36
40
44
48
6
12
18
24
30
36
42
48
54
60
66
72

Fig. 2

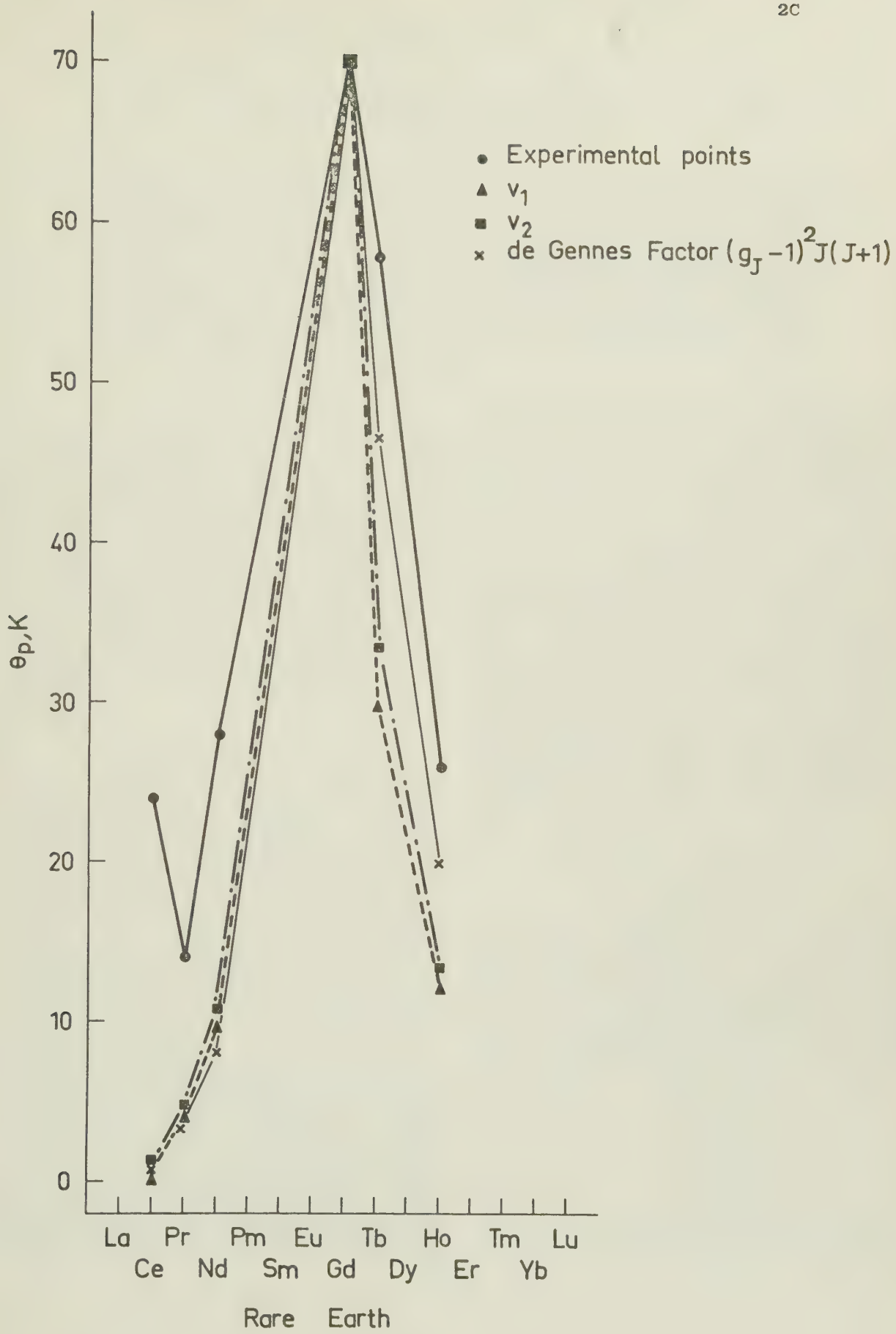

70
60
50
40
30
20
10
0
θ_p,K
Experimental points
v_1
v_2
de Gennes Factor $(g_J-1)^2 J(J+1)$
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
Rare Earth

Fig. 3

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 56, NUMBER 9 1 MAY 1972

Magnetic Structures of $CeZn_2$ and $TbZn_2$

D. Debray, M. Sougi, and P. Meriel

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Boite Postale N° 2-91-Gif-sur-Yvette, France

(Received 16 November 1971)

$CeZn_2$ and $TbZn_2$ have the orthorhombic $CeCu_2$-type crystal structure. $CeZn_2$ becomes a simple antiferromagnet below the Néel temperature of 7.5°K. The magnetic unit cell is of the same size as the chemical cell. All moments are aligned along the b axis and the saturation moment per Ce at 4.2°K is 1.6 ± 0.2 μ_B. In the range 60–75°K, $TbZn_2$ exhibits a linear–transverse-wave moment alignment propagating along the c axis and polarized along the b axis direction. The wavelength of this static magnetization varies from 2.28 to 2.54 in units of c in this temperature range. The moment amplitude per Tb at 62.4°K is 6.91 ± 0.17 μ_B. At below 60°K, a first-order magnetic transition takes place and the resulting antiferromagnetic structure has a magnetic unit cell twice the size of the chemical cell, the c axis being doubled. All moments are aligned along the b axis and the saturation moment per Tb at 4.2°K is 8.15 ± 0.10 μ_B. The magnetic structures of both $CeZn_2$ and $TbZn_2$ can be described as resulting from the stacking of ferromagnetic sheets of the rare-earth ions in some antiferromagnetic fashion.

I. INTRODUCTION

This work is the continuation of a study of the magnetic properties of $LnZn_2$ (Ln=rare earth) intermetallic compounds which exhibit the $CeCu_2$-type[1] crystal structure. The investigation of the magnetic properties of these compounds was initiated as part of a broader program to understand the occurrence of the $CeCu_2$-type structure in rare-earth intermetallics as against the Laves phases and other competing structure types. Magnetic susceptibility measurements on $LnZn_2$ compounds reported[2,3] recently indicated that most of these compounds undergo some type of antiferromagnetic ordering at low temperatures. In this paper, we report on the magnetic structures of $CeZn_2$ and $TbZn_2$.

II. EXPERIMENTAL

The compounds were prepared by melting together stoichiometric amounts of 99.9+% rare-earth metal and 99.999% zinc in tantalum crucibles sealed under helium and homogenizing in the molten state in a rocking furnace. X-ray diffraction patterns of the polycrystalline samples showed no extra lines in the $TbZn_2$ sample and only a few very faint extraneous reflections at low scattering angles in the $CeZn_2$ sample. Identical results were obtained from room-temperature neutron diffraction patterns. The extra reflections in $CeZn_2$ could not be positively identified as the uncombined metals or their known oxides or probable second phases.

The neutron diffraction data were taken using an automatic neutron diffractometer set for the neutron wavelength, $\lambda=1.14$ Å. Measurements were made on polycrystalline samples in cylindrical vanadium and copper containers. The vanadium container was used only at the liquid helium temperature. To follow the magnetic ordering with temperature, a variable temperature cryogenic setup[4] was used to record diffraction patterns at various temperatures in the range 2–300°K. In both the compounds, the low-temperature magnetic structures were such that no magnetic reflections in the diffraction patterns were exactly superimposed on the nuclear reflection positions, and in most of the cases, the magnetic and nuclear reflections were distinctly separate. This allowed placing the magnetic intensities on an absolute basis by using the nuclear reflections for calibration purposes. This was facilitated by the fact that no corrections were necessary to consider the effect of angular dependence of either the absorption or the temperature factor on intensities of the diffraction lines. A preliminary calculation showed that the maximum error introduced for neglecting these corrections would be within 4%, which is within the limits of our experimental errors. The coherent scattering amplitudes employed for nuclear intensity calculations were[5]: $b(\mathrm{Ce})=0.46$, $b(\mathrm{Tb})=0.76$, and $b(\mathrm{Zn})=0.57$, all in 10^{-12} cm. The magnetic form factors used were the Hartree–Fock form factors of the tripositive rare-earth ions.[6]

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Crystallographic Data

Both the neutron and x-ray diffraction patterns confirmed the $CeCu_2$-type structure for $CeZn_2$ and $TbZn_2$. This structure type is body-centered orthorhombic, space group *Imma*, with four rare-earth atoms and eight zinc atoms in equipoints 4*e* and 8*h*, respectively. The lattice parameters were computed from the neutron diffraction patterns and are listed below. The observed lattice parameters at 300°K are:

$a=4.639\pm0.001$, $b=7.552\pm0.001$,

$c=7.510\pm0.001$ Å for $CeZn_2$;

$a=4.481\pm0.003$, $b=7.122\pm0.003$,

$c=7.576\pm0.005$ Å for $TbZn_2$.

These values are slightly different from those reported

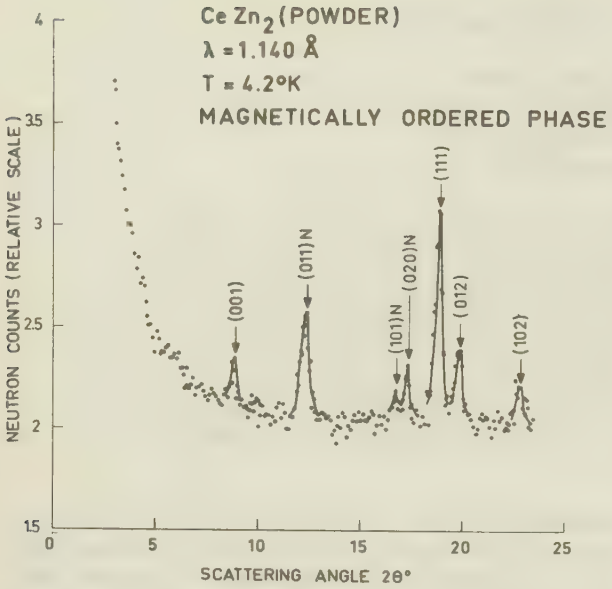


FIG. 1. Neutron diffraction pattern of magnetically ordered $CeZn_2$ at 4.2°K. N identifies nuclear reflections.

by others.[7] The cell dimensions at 4.2°K are:

$a=4.620\pm0.001$, $b=7.552\pm0.002$,

$c=7.365\pm0.001$ Å for $CeZn_2$;

$a=4.470\pm0.004$, $b=7.130\pm0.006$,

$c=7.500\pm0.006$ Å for $TbZn_2$.

An interesting observation is thus there is virtually no difference in the b dimensions at room temperature and liquid helium. This is very likely due to magnetostriction effects. The presence of such effects makes it difficult to estimate any thermal expansion coefficient. The unknown positional parameters in the structure type are the z parameter of the rare-earth atom, and the y and z parameters of the zinc atom. These were determined from the room-temperature neutron diffraction patterns using 19 reflections for $CeZn_2$ and 17 reflections for $TbZn_2$. The residuals or R factors,

$$\sum | I_{obs} - I_{cal} | / \sum I_{obs},$$

where 6.5% and 7.2%, respectively. The following are

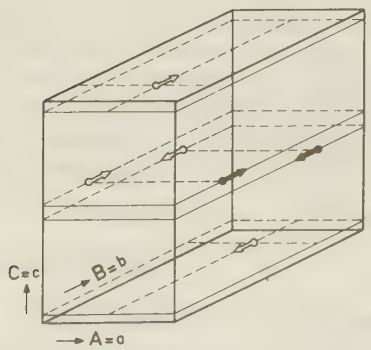


FIG. 2. Magnetic unit cell of $CeZn_2$. The small circles represent positions of the Ce atoms, while the arrows indicate moment directions.

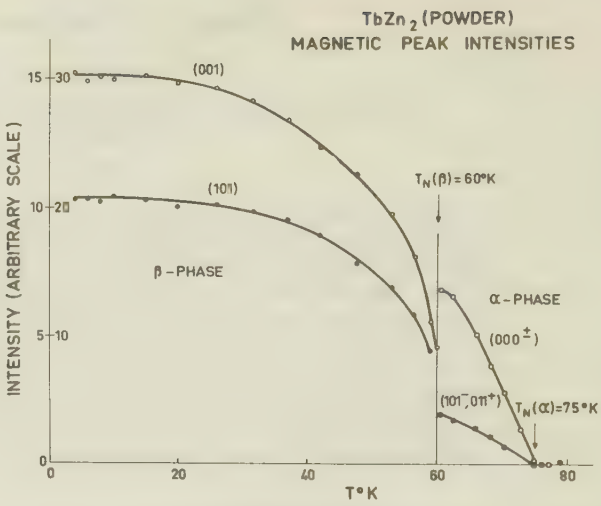


FIG. 3. Temperature dependence of the magnetic intensities of the α and β magnetic structures of $TbZn_2$. The first-order nature of the transition at 60°K is clearly shown. The β magnetic peaks are indexed on the basis of the magnetic unit cell.

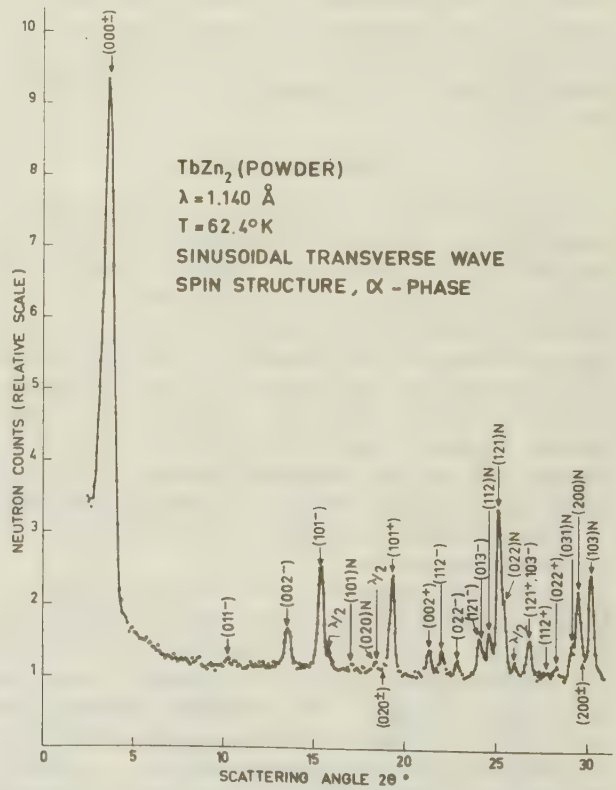


FIG. 4. Neutron diffraction pattern of $TbZn_2$ at a representative temperature of 62.4°K for the α magnetic structure. The nuclear reflections are identified by the letter N.

the positional parameters so determined:

$z(\text{Ce}) = 0.536 \pm 0.007$, $z(\text{Tb}) = 0.541 \pm 0.003$,

$y(\text{Zn}) = 0.058 \pm 0.005$, $z(\text{Zn}) = 0.160 \pm 0.005$ for $CeZn_2$;

$y(\text{Zn}) = 0.043 \pm 0.003$, $z(\text{Zn}) = 0.154 \pm 0.003$ for $TbZn_2$.

The value for z(Tb) reported by Iandelli *et al.*[7] is 0.530. However, since they do not quote their experimental errors, it is difficult to make any comparison.

B. Magnetic Structures

In the temperature range 2–300°K, $CeZn_2$ shows only one magnetic transition. It becomes a simple antiferromagnet below the Néel temperature of 7.5±

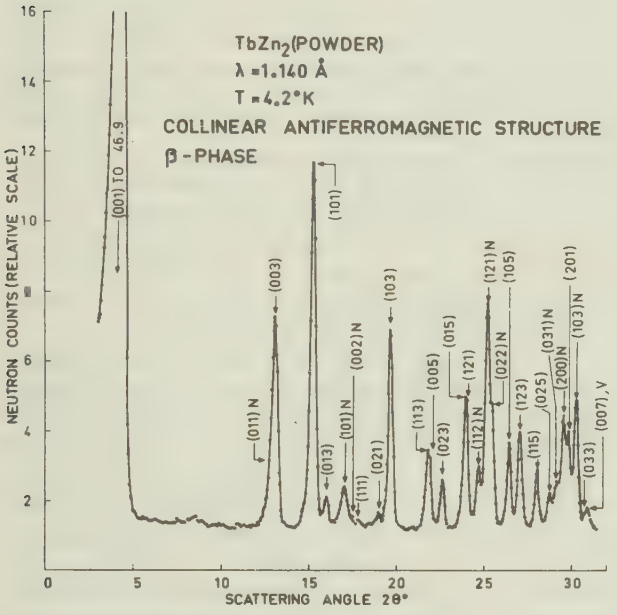


FIG. 5. Neutron diffraction pattern of $TbZn_2$ at a representative temperature of 4.2°K for the β magnetic structure. The magnetic peaks are indexed on the basis of the magnetic unit cell. N identifies nuclear reflections.

0.3°K, determined by recording the intensity of the strongest magnetic peak as a function of temperature. Part of the diffraction pattern of $CeZn_2$ at 4.2°K is shown in Fig. 1, where the nuclear peaks are identified by the letter N. The coherent magnetic peaks could be indexed on the basis of the chemical unit cell and satisfy the criterion $h+k+l=2n+1$, which indicates the presence of a magnetic antitranslation of $1/2\mathbf{a}+1/2\mathbf{b}+1/2\mathbf{c}$. The observed magnetic intensities could be reasonably well explained on the basis of a magnetic structure shown in Fig. 2. The Ce moments are all aligned along the b axis. The moment alignment in individual sheets perpendicular to the c axis is ferromagnetic. The moment at 4.2°K as obtained from the four most intense peaks is 1.60±0.2 μ_B. Considering the experimental errors present due to uncertain background, the remaining peaks were considered too weak to be relied on for quantitative analysis and have not been shown in Fig. 1. The ordered moment is considerably smaller than the value associated with Ce^{+3} and is possibly due to crystal field effect and/or valence changes. In the light rare earth and their intermetallics, the 4f levels in general lie close to the Fermi level with a small width due to the mixing between 4f and conduction electrons. It is not possible to decide *a priori* exactly what fraction of the total number of 4f electrons contribute to the local moment. It is, therefore, unwise to attach much significance to the value of the local moment obtained above. It should be noted, however, that the above

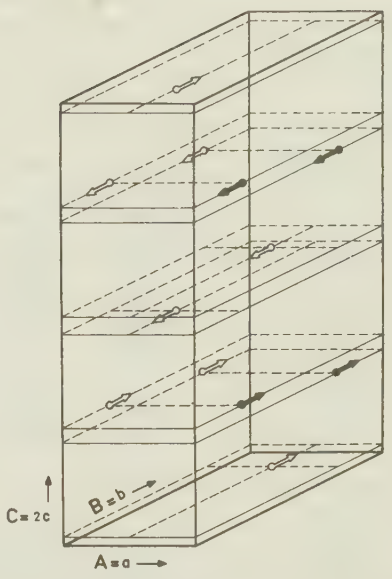


FIG. 6. The unit cell of the β magnetic structure of $TbZn_2$. The small circles represent positions of the Tb atoms, while the arrows indicate moment directions.

TABLE I. Observed and calculated magnetic intensities ($m \mid F \mid^2/\sin\theta \sin 2\theta$, barns) of the magnetic structure of $TbZn_2$ at 62.4°K. The calculated values were obtained using $M_0 = 6.91\ \mu_B$.

Indices	I_{obs}	I_{calc}
$000^{\pm}$	12 123	12 017
002^{-}	666	684
101^{-}, 011^{+}	1 526	1 326
101^{+}	822	756
002^{+}	263	241
112^{-}	301	237
022^{-}	162	143
121^{-}, 013^{-}	600	562
121^{+}, 103^{-}	518	537

TABLE II. Observed and calculated magnetic intensities ($m \mid F \mid^2/\sin\theta \sin 2\theta$, barns) of the magnetic structure of $TbZn_2$ at 4.2°K. The calculated values were obtained by using ordered moment equal to 8.15 μ_B. The indices are based on the magnetic unit cell.

Indices	I_{obs}	I_{calc}
001	101 087	103 305
003	10 076	9 975
101	16 959	15 164
013	1 517	1 325
103	8 009	7 443
113, 005	3 451	3 721
023	1 691	1 791
015, 121	6 210	6 007
105, 123	6 481	6 285
115	2 421	2 285
201	2 787	2 980

observations are consistent with those from susceptibility measurements,[2] where a Néel temperature of $\simeq 7$°K and an effective moment of 2.25 μ_B were found. Electrical resistivity measurements[8] also gave a Néel temperature of 7.8±0.3°K.

$TbZn_2$ exhibits two different types of magnetic ordering in the range 2–300°K, hereafter called as the α and the β phase. The first set of coherent magnetic peaks (α phase) start to develop at $T_N(\alpha) = 75 \pm 0.3$°K. Upon further cooling, these magnetic peaks grow almost in proportion to the decreasing temperature, but disappear abruptly when the temperature reaches down to $T_N(\beta) = 60$°K. Simultaneously, another set of coherent magnetic peaks (β phase) appears very strongly. As can be seen from Fig. 3, the transition from the α to the β phase is characteristic of the first-order type, there being an abrupt change in the type of ordering. The magnetic reflections in the α phase (Fig. 4) could be successfully interpreted in terms of pairs of satellites associated with each of the chemical reciprocal lattice points. The moment alignment can be described as a linear transverse wave polarized in the b axis direction and propagating along the c axis. The moment distribution is given by $\mathbf{M} = M_0 \mathbf{U}_b \cos(2\pi z/\Lambda)$, where z is the real-space distance along the c axis, Λ the propagation wavelength, $\mathbf{U}_b$ unit vector in the b axis direction, and $M_0 = 6.91 \pm 0.17$ μ_B at 62.4°K. In Table I, the observed magnetic intensities at this temperature are compared with the calculated values obtained on the basis of the sinusoidal moment arrangement. In the temperature range 75–60°K, Λ varies between 2.54 and 2.28 in units of c parameter. The β phase (Fig. 5) persists at least down to 2°K and could be indexed on the basis of a magnetic unit cell, twice the size of the chemical cell, the c parameter being doubled. The observed magnetic indices satisfy the condition L = odd, which indicates the presence of a magnetic antitranslation of $C/2$, where L and C refer to the magnetic cell. The observed magnetic reflections could be explained as resulting from the magnetic structure depicted in Fig. 6. All the moments are aligned along the b axis and the moment per Tb at 4.2°K is 8.15±0.10 μ_B. The observed and calculated magnetic intensities are listed in Table II. The ordered moment in $TbZn_2$ is thus less than the tripositive free ion value. The reduced moment might possibly be due to crystal field effect. However, the ordered moment per Tb in $TbAu_2$ and $TbAg_2$ have been reported[9,10] as essentially equal to the free tripositive ion value. Another possibility for the reduced moment may be the presence of a small component of the ordered moment along the a axis. In fact, it can be seen that in the neutron diffraction pattern of $TbZn_2$ at 4.2°K, there is a small hump at an angle which roughly corresponds to where a magnetic (002) reflection would be expected. The hump might result from an impurity second phase present in too small an amount to be detected by x-ray diffraction or might possibly be explained by assuming the presence of a small component of the ordered moment along the a axis. However, the uncertainty in the background at this angle makes it difficult to decide on this point. Further work is in progress to clarify this situation.

The $CeCu_2$-type crystal structure can be described[11] as built by stacking together sheets of rare-earth and of zinc atoms in the c axis direction. Any individual sheet contains atoms of only one kind. The rare-earth sheets come in pairs, the individual members of a pair being squeezed together so as to form a layer of parallel chains of rare-earth atoms. Successive such layers are separated by an intervening sheet of zinc atoms. The alignment of moments in a chain layer is antiferromagnetic in $CeZn_2$. In $TbZn_2$, this arrangement is ferromagnetic but the chain layers are stacked in an antiferromagnetic fashion resulting in a net antiphase domain structure. It seems likely that the magnetic structure in these compounds is determined by intralayer and interlayer interactions.

[1] E. J. Duwell and N. C. Baeziger, Acta Cryst. **8**, 705 (1955).
[2] D. Debray, W. E. Wallace, and E. Ryba, J. Less-Common Metals **22**, 19 (1970).
[3] D. Debray and E. Ryba, J. Phys. (Paris), Suppl. **32**, 1130 (1971).
[4] M. Sougi (unpublished).
[5] The Neutron Diffraction Commission, Acta Cryst. **A25**, 391 (1969).
[6] M. Blume, A. J. Freeman, and R. E. Watson, J. Chem. Phys. **37**, 1245 (1962); **41**, 1878 (1964).
[7] A. Landelli and P. Palenzona, J. Less-Common Metals **15**, 273 (1968).
[8] D. Debray (unpublished).
[9] M. Atoji, J. Chem. Phys. **48**, 560 (1968).
[10] M. Atoji, J. Chem. Phys. **48**, 3380 (1968).
[11] D. Debray, M. S. thesis, The Pennsylvania State University, University Park, 1969.

Added Note

The saturation moment of 8.15 μ_B per Tb ion at 4.2 K as deduced from the magnetic structure type discussed in the text is considerably less than the free-ion value of 9 μ_B . This reduction in moment is unlikely to be due to crystal field effect since in pure Tb as well as in intermetallics of Tb with other metals, e.g. $TbAu_2$ and $TbAg_2$, the saturation moment is essentially equal to the tripositive free-ion value. The presence of a small component of the ordered moment along the a axis might explain the reduced value of the ordered moment. The possible presence of such a component is indicated by the appearance of a small hump in the neutron diffraction pattern of $TbZn_2$ at 4.2 K which roughly corresponds to where a magnetic (002) reflection would be expected. However, this hump might be the result of an impurity phase. To decide on this point and elucidate further information, magnetization measurements were done on polycrystalline samples of $TbZn_2$ at various temperatures and under different applied field strengths.

Figure A1 shows magnetization as a function of temperature in an applied field of 4.2 kOe. The first magnetic ordering into the sinusoidally modulated structure is clearly shown by the appearance of a sharp peak around 73 K . The first-order magnetic transition into the collinear antiferromagnetic phase is, however, masked. Instead, the magnetization rises with lowering of temperature and ultimately reaches a saturation value of 0.88 μ_B per Tb at very low temperatures. Magnetization measurements as a function of applied field at various temperatures showed definite hysterisis and remanence starting below about 40 K . The magnitude of both the hysterisis and remanence increases with lowering of temperature. In Fig.A2 is shown magnetization as a function of field at 4.2 K, where a remanence of 0.87 μ_B per Tb is found. Measurements repeated on different specimen samples gave almost identical results.

The above results clearly establish the development of a net ferromagnetic component below 40 K in the $TbZn_2$ samples studied. This net ferromagnetic component can not be due to the ordering of impurity magnetic phases. For example, even to explain the remanence calls for 9.8% of the total Tb to form a secondary ferromagnetic impurity phase. Impurity phases due to other magnetic impurities like Gd would have to be present in higher quantities. Such an high amount of impurity phase can not escape detection by X-ray diffraction. The $TbZn_2$ samples studied did not show any extra lines in the X-ray diffraction patterns. One is, thus, forced to conclude that below about 40 K the β-magnetic phase of $TbZn_2$ develops a net ferromagnetic component. This explains the presence of the (002) hump in the neutron diffraction pattern at 4.2 K . The new

component of the ordered moment can not be along c axis and also can not have a simple ferromagnetic arrangement since in both cases it can not give any magnetic reflection at the (002) position. Hence, this component must be along a axis and must have a ferrimagnetic arrangement. Because of this ferrimagnetic arrangement and because the magnetization measurements were done on polycrystalline samples, the magnitude of the component along a axis is decidedly larger than 0.87 μ_B . It is thus obvious that once the component of the ordered moment along the a axis is taken into consideration, the magnitude of the total ordered moment would come up closer to its tripositive free-ion value.

The magnetic structure of the β-magnetic phase of $TbZn_2$ is not, therefore, strictly speaking collinear antiferromagnetic. It is, rather, canted antiferromagnetic. It has not been possible to determine the exact nature of this canting.

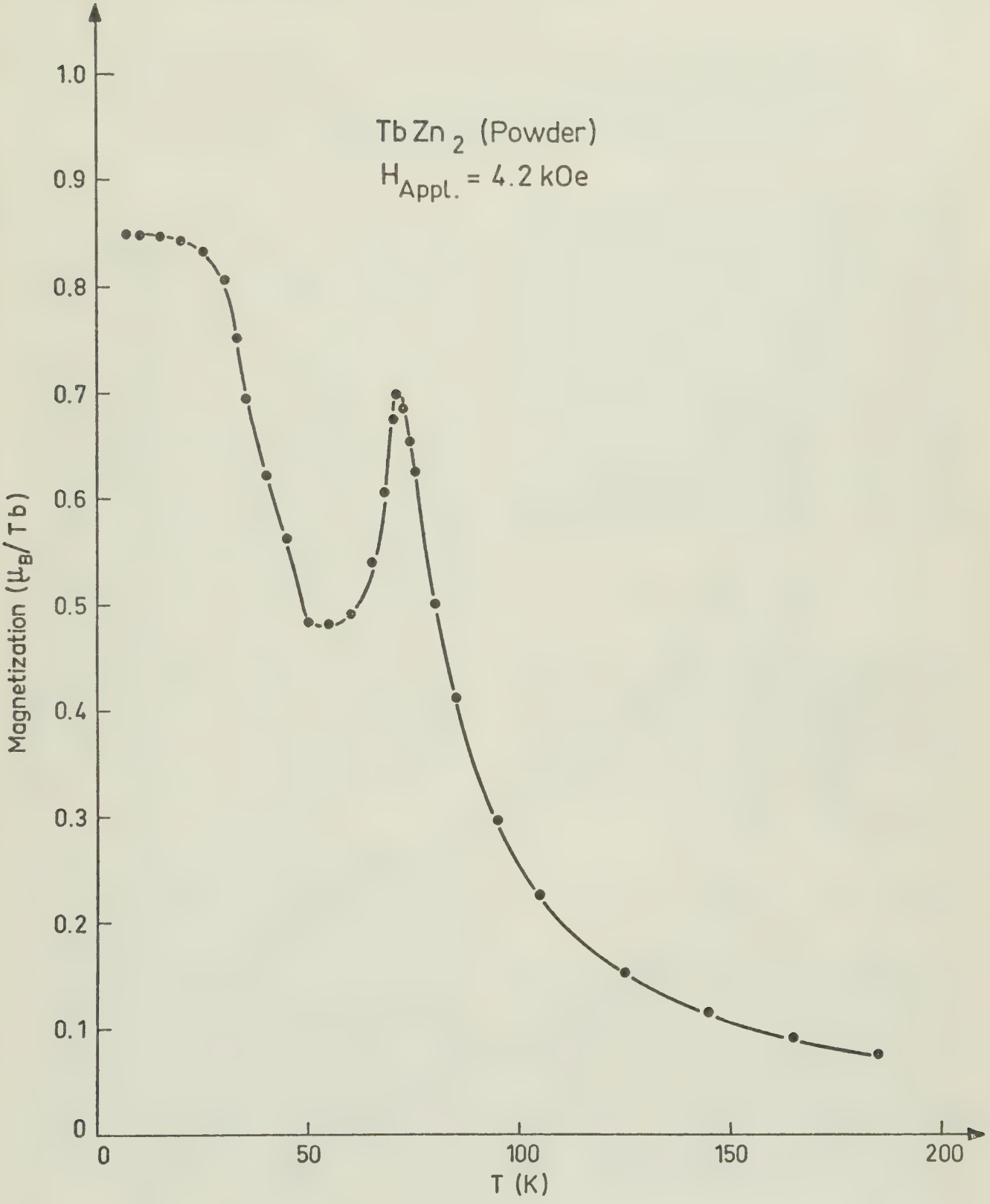

Tb Zn 2 (Powder)
H Appl. = 4.2 kOe
Magnetization (μB/ Tb)
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
50
100
150
200
T (K)

FIG. A1

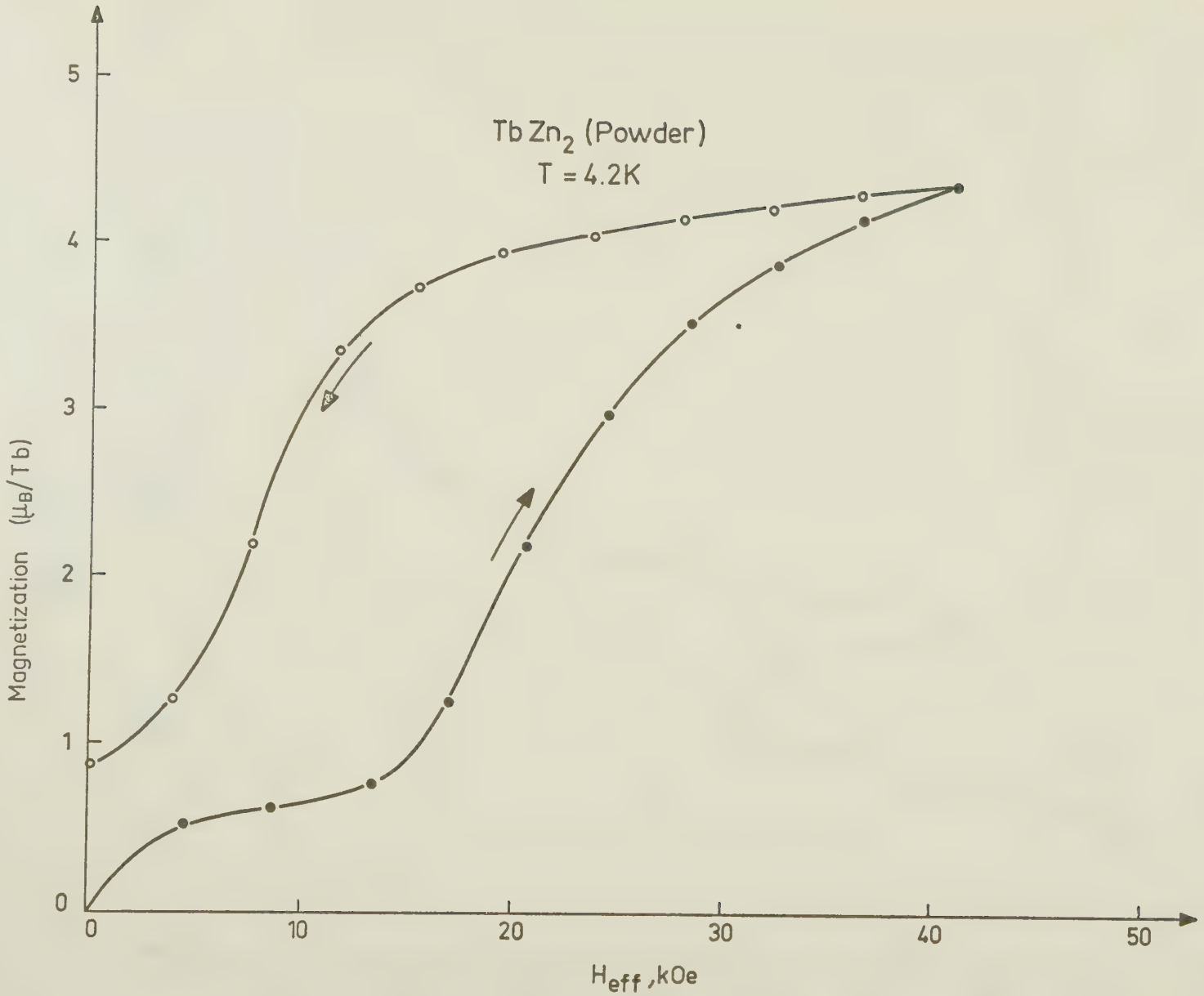

Tb Zn2 (Powder)
T = 4.2K
Magnetization (μB/Tb)
0
1
2
3
4
5
0
10
20
30
40
50
Heff ,kOe

FIG. A2

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 57, NUMBER 5 1 SEPTEMBER 1972

Magnetic Structure of $HoZn_2$*

D. Debray and M. Sougi

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP N°2-91, Gif-sur-Yvette, France

(Received 9 March 1972)

Neutron powder diffraction measurements reveal that $HoZn_2$, having the body-centered orthorhombic crystal structure ($CeCu_2$-type), becomes an antiferromagnet below the Néel temperature of 13.5°K. The moment alignment is represented by the composite of two sinusoidal transverse waves both polarized in the *b* axis direction and propagating along the *c* axis but with the phase difference of 60.7± 1.2°. The propagation wavelength and amplitude at 4.2°K are, respectively, 2.27 in units of *c* and 9.4± 0.1 Bohr magnetons. Below 4°K, there are indications of the onset of another magnetic transition.

INTRODUCTION

This work is a continuation of a study of the magnetic properties of $LnZn_2$ (Ln is rare-earth) intermetallic compounds which exhibit the $CeCu_2$-type[1] crystal structure. Magnetic susceptibility measurements on these compounds reported[2] earlier indicated that most of these compounds undergo some type of antiferromagnetic ordering at low temperatures. Since zinc is nonmagnetic, the magnetic behavior of $LnZn_2$ compounds can be thought of as determined entirely by the 4*f* electrons of the rare-earth component and their interaction with the metallic surrounding. The magnetic properties are thus determined primarily by the combined effect of the crystal field and the long-range oscillatory exchange interaction via the conduction electrons, although a final perturbation may also be caused by magnetoelastic effects. An investigation of the magnetic structures of the $LnZn_2$ compounds was undertaken to determine the various existing structure types and to understand their occurrence in terms of the three constituents, exchange, crystal field, and strain coupling, of a phenomenological theory. In a previous paper,[3] the magnetic structures of $CeZn_2$ and $TbZn_2$ have recently been reported. In this paper, we report on the magnetic structures of $HoZn_2$. It is intended to present a comprehensive interpretation of the magnetic structure types after the completion of work on a representative number of compounds in the series.

EXPERIMENTAL

$HoZn_2$ was prepared by melting together stoichiometric amounts of 99.99+% Ho and 99.999% Zn in a tantalum crucible sealed under helium and homogenizing in the molten state in a rocking furnace. X-ray and room-temperature neutron diffraction patterns of polycrystalline samples established the identity of the alloy so prepared as $HoZn_2$. A few faint extraneous reflections were observed and could not be positively identified.

The neutron diffraction data were taken using an automatic neutron diffractometer set for the neutron wavelength, $\lambda = 1.14$ A. Measurements were made on polycrystalline samples in cylindrical vanadium and copper containers. The vanadium container was used only at the liquid helium temperature. To follow the magnetic ordering with temperature, a variable temperature cryogenic setup[4] was used to record diffraction patterns at various temperatures in the range 1.4–300°K. The low-temperature magnetic structure was such that no magnetic reflections in the diffraction pattern were exactly superimposed on the nuclear reflection positions, and in most cases, the magnetic and nuclear reflections were distinctly separate. This allowed placing easily the magnetic intensities on an absolute scale. The maximum error introduced by neglecting the angular dependence of the absorption and temperature factors is less than 4%, which is within the limits of our experimental errors. Hence, these corrections were not applied to the intensity data. The coherent scattering amplitudes employed for nuclear intensity calculations were[5]: $b(\mathrm{Ho}) = 0.85$ and $b(\mathrm{Zn}) = 0.57$, both in 10^{-12} cm. The magnetic form factor used was the Hartree–Fock form factor[6] of the tripositive Ho ion.

RESULTS AND DISCUSSION

A. Crystallographic Data

Both the x-ray and neutron diffraction patterns confirmed the $CeCu_2$-type crystal structure for $HoZn_2$. This structure type is body-centered orthorhombic, space group *Imma*, with four rare-earth and eight zinc atoms in equipoints 4*e* and 8*h*, respectively. The lattice parameters were computed from the neutron diffraction patterns and are listed below. At

$T = 300$°K, $a = 4.470 \pm 0.002$, $b = 7.048 \pm 0.002$, $c = 7.611 \pm 0.002$ Å,

and at

$T = 4.2$°K, $a = 4.458 \pm 0.002$, $b = 7.007 \pm 0.004$, $c = 7.577 \pm 0.002$ Å.

The cell dimensions at 300°K are almost identical to those reported by others.[7] The linear thermal expansion coefficients, as calculated from the lattice parameter values at the two temperatures, are 9, 20, and 15 in 10^{-6}/°K along the *a*, *b*, and *c* axes. These values are more or less of the same magnitudes as those reported by Michel and Ryba[8] in the high temperature range 300–1100°K. This indicates small magnetostriction effects, if any, in contrast to that observed in $CeZn_2$[3] and $TbZn_2$.[3] The unknown positional parameters in the

crystal structure are the z parameter of the rare-earth atom, and the y and z parameters of the zinc atom. These were determined from the room-temperature neutron diffraction pattern using 16 reflections with the residual factor,

$$\sum | I_{obs} - I_{calc} | / \sum | I_{obs} = 0.08.$$

The resultant parameters are $z(\text{Ho}) = 0.532 \pm 0.004$, $y(\text{Zn}) = 0.035 \pm 0.004$, and $z(\text{Zn}) = 0.162 \pm 0.005$. The value of z(Ho) available in literature[9] is 0.528 ± 0.004.

B. Magnetic Structure

In the temperature range 4–300°K, $HoZn_2$ shows only one magnetic transition. Part of the neutron diffraction pattern at 4.2°K is shown in Fig. 1, where the nuclear peaks are identified by the letter N. All the magnetic reflections could be successfully interpreted in terms of pairs of satellites associated with chemical reciprocal lattice points and satisfy the criterion, $h+k+l=2n$, which indicates the presence of a magnetic translation $\frac{1}{2}\mathbf{a}+\frac{1}{2}\mathbf{b}+\frac{1}{2}\mathbf{c}$. The positions of the satellite reflections could be explained on the basis of a magnetic structure which is incommensurable with the atomic repetition and has a modulation along the c axis with a wavelength equal to 2.27 in units of c. Figure 2 shows the temperature variation of the intensity of the strongest magnetic peak (000±), from which a Néel temperature $T_N = 13.5$°K was estimated. This value of

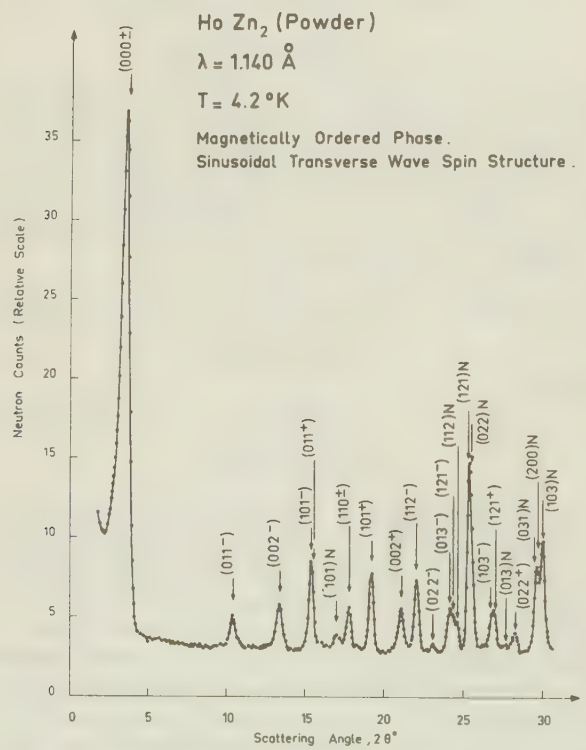


FIG. 1. Neutron diffraction pattern of magnetically ordered $HoZn_2$ at 4.2°K. N identifies nuclear reflections.

TABLE I. Observed and calculated magnetic intensities ($m \mid F \mid^2/(\sin\theta \cdot \sin 2\theta)$, barns; m is multiplicity) of the modulated magnetic structure of $HoZn_2$ at 4.2°K. The calculated values were obtained using $M_0 = 9.4$ Bohr magnetons and $\delta = 60.7°$.

Indices	I_{obs}	I_{calc}
000±	17 411	17 537
011⁻	570	521
002⁻	1 002	707
101⁻, 011⁺	1 512	1 686
110±	661	697
101⁺	1 270	1 395
002⁺	892	622
112⁻	1 157	1 128
022⁻	86	144
013⁻, 121⁻	1 073	1 020
103⁻, 121⁺	740	827
022⁺	279	341

the Néel temperature compares favorably with the value of 12°K obtained from susceptibility measurements.[2]

The absence of any magnetic reflections at positions commensurate with the unit cell dimensions rules out the possibility of the existence of any unmodulated magnetic moment component. In the case when all the three moment components are modulating with the same wavelength and when all the magnetic atoms are of the same species and occupy crystallographically identical sites, the magnetic structure can be described in general as an elliptic modulation in a certain plane. The magnetic structure factor for satellites from such a structure is given by

$$\begin{aligned} | \mathbf{F}(\mathbf{K}) |^{2\mp} &= \tfrac{1}{4}(e^2\gamma/2mc^2)^2 f^2(K) \\ &\times [M_u^2 \sin^2(\hat{u}, \hat{k}) + M_v^2 \sin^2(\hat{v}, \hat{k})] \\ &\times \Big| \sum_j \exp\{i[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \pm \phi_j]\} \Big|^2, \quad (1) \end{aligned}$$

where $\mathbf{K}$ is the scattering vector, $\mathbf{u}$ and $\mathbf{v}$ unit vectors in the direction of the axes of the ellipse, M_u and M_v are respective half-axes in Bohr magnetons. The summation is over all the magnetic atoms in the chemical unit cell. The index j stands for the jth magnetic atom and ϕ_j is its moment phase factor. For the $CeCu_2$-type structure, the factor $|\sum|^2$ in (1) is zero for the (110±) reflections if the condition, $\phi_j = \phi$ for all j's, is satisfied. The presence of the (110±) peak in the diffraction pattern, therefore, means that this condition is not satisfied. However, the magnetic translation, mentioned earlier, gives $\phi_1 = \phi_3$ and $\phi_2 = \phi_4$, where atoms 1, 2 are related to 3, 4 by the body-centered translation. Let us put $|\phi_1 - \phi_2| = \delta = |\phi_3 - \phi_4|$. Since the modulation is along the c axis, the ratio of the intensities of the satellites (002±) is independent of the type of modu-

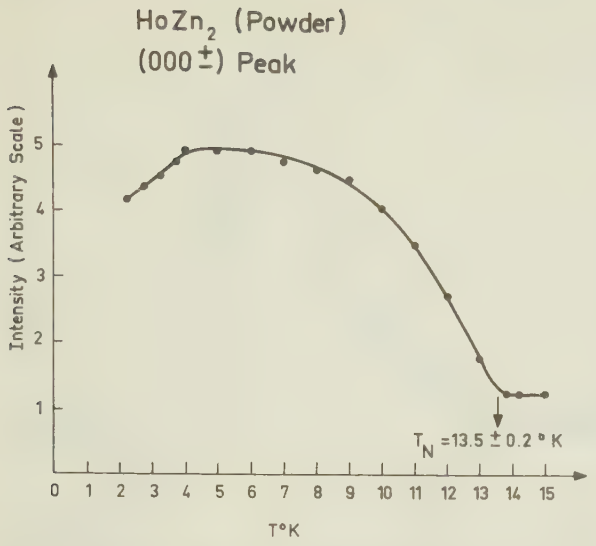


FIG. 2. Temperature dependence of the intensity of the (000±) magnetic peak. Notice the falling off below 4°K.

lated structure and is given by

$$I_r = \frac{I_{002}^+}{I_{022}^-} = \frac{f_+^2\{1+\cos 2\pi[4z-(\delta/2\pi)]\}}{f_-^2\{1+\cos 2\pi[4z+(\delta/2\pi)]\}} \frac{L^-}{L^+}, \quad (2)$$

where z is the z-positional parameter of Ho atoms and $L=\sin\theta \sin 2\theta$ (θ the Bragg angle). The only unknown in (2) is δ and Fig. 3 gives a plot of I_r as a function of δ. From this plot one can read out two possible values of δ (63° or 171°), which correspond to the experimentally observed values of I_r.

To determine the magnetic structure, intensity analysis was done using (1) for various possible modulated structure types and for both values of δ. An important guide in these efforts was provided by the fact that the diffraction spectra of $HoZn_2$ and that of $TbZn_2$ [3] are very much similar. The best agreement with experimentally observed intensities was obtained for a modulated structure which is a composite of two sinusoidal transverse static magnetization waves both polarized in the b axis direction and propagating along the c axis direction but with the phase difference $\delta \sim 63°$. The magnetic structure factor in such a case is given by

$$|\mathbf{F}(\mathbf{K})|^{2\mp} = (e^2\gamma/2mc^2)^2 M_0^2 f^2(K) \sin^2(\hat{b},\hat{k}) \times[1+\cos\pi(h+k+l] \times\{1+\cos 2\pi[\tfrac{1}{2}k+2lz\pm(\delta/2\pi)]\}. \quad (3)$$

The above expression can be easily deduced from (1). Relation (3) was used in a least square program to compute an approximate value of M_0 using all the observed magnetic reflections and an approximate value of $\delta=63°$. These approximate values of M_0 and δ were subsequently used in a nonlinear least square program to compute the optimum values of M_0 and δ. The resulting values are $M_0=9.4\pm0.1$ Bohr magnetons and $\delta=60.7\pm1.2°$. The moment distribution in $HoZn_2$ is thus given by

$$\mathbf{M}_{1,3} = M_0\mathbf{U}_b \cos[(2\pi z/\Lambda)+\delta]$$

and

$$\mathbf{M}_{2,4} = M_0\mathbf{U}_b \cos(2\pi z/\Lambda),$$

where $\mathbf{U}_b$ is a unit vector in the b axis direction, z is the real-space distance along c axis, Λ the propagation wavelength. In Table I, the observed magnetic intensities are compared with the calculated values obtained on the basis of the above moment arrangement. The residual or agreement factor defined earlier is 5%. It is interesting to note here that this magnetic structure is identical to that found in $TbZn_2$ [3] in the temperature range 60–75°K except that for $TbZn_2$, $\delta=0$. The modulation wavelength of 2.27 in units of c is also identical to that for $TbZn_2$ (2.28) at 62.4°K.

A comment about the presence of secondary impurity phases and its effect on the above magnetic structure determination seems in order here. In principle, the impurity phases may become magnetically ordered at low temperatures and though present in very minute amounts may give magnetic reflections of observable magnitude due to the large moment of Ho. However, since all the observed magnetic reflections could be satisfactorily indexed on the basis of the above modulated structure, it seems highly unlikely that there is

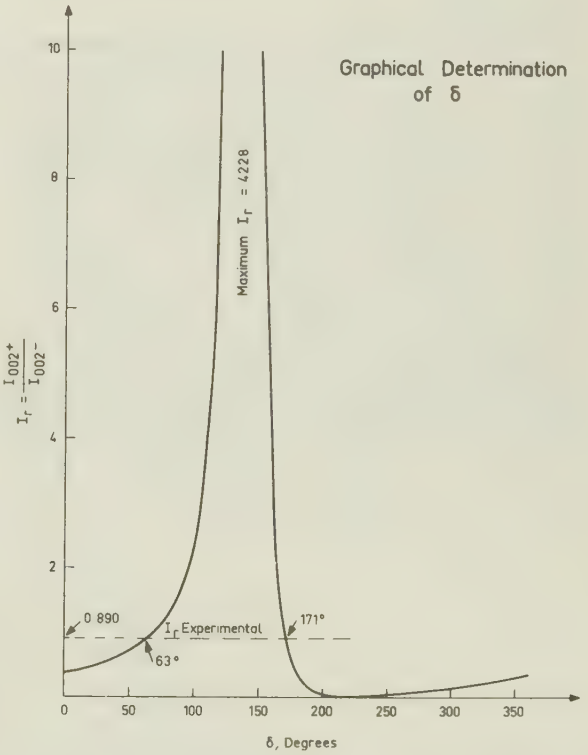


FIG. 3. Plot of $I_r(=I_{002}^+/I_{002}^-)$ as a function of δ. See Eq. (2).

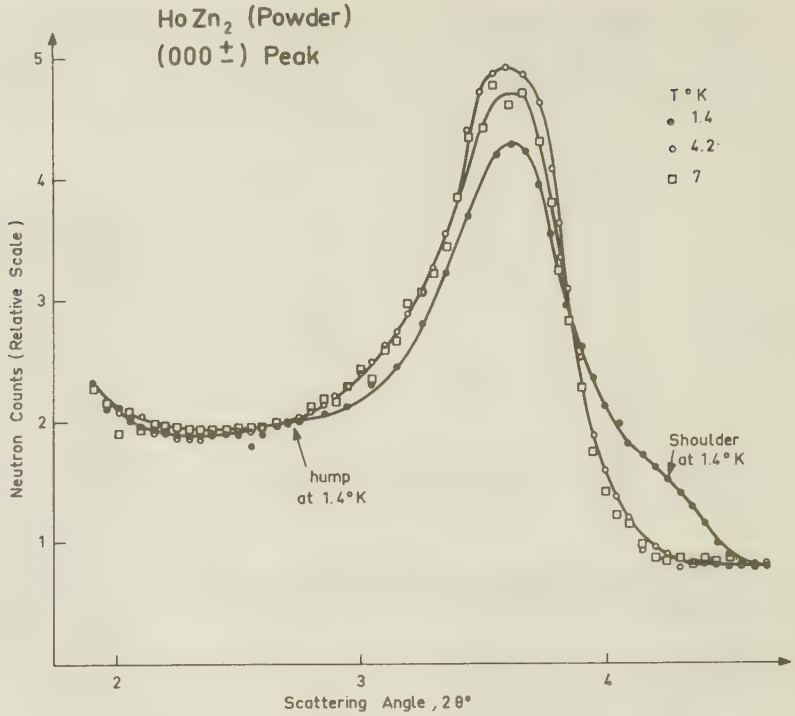


FIG. 4. The (000±) magnetic peak of $HoZn_2$ at three different temperatures. At 1.4°K, the peak is characterized by a hump at the front and a shoulder at the back.

any impurity magnetic reflection of observable magnitude. The possibility of overlapping does exist and can cause some uncertainties in the final values of M_0 and δ. This would not, however, change the basic structure type discussed above.

At below about 4°K, there are indications of the beginning of a second transition. The intensity of the (000±) peak starts decreasing as the temperature is lowered below this (Fig. 2). Figure 4 shows the (000±) peak at three different values of the temperature. At 1.4°K one can detect a hump at the front and a shoulder at the back, which may indicate the onset of another magnetic transition. This seems to be supported by magnetization measurements,[2] where the magnetization turns upward after bottoming out at about 7°K. A complete neutron diffraction pattern at 1.4°K showed the appearance of a few new peaks which were, however, too weak to be analyzed. Since exchange interaction is relatively weak in $HoZn_2$, it is possible that at the low temperature the dipolar interaction becomes equally significant (more so because Ho has a high moment) and is responsible for the second transition.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Dr. P. Mériel for his interest and encouragement during the course of this work.

[1] E. J. Duwell and N. C. Baeziger, Acta Cryst. **8**, 705 (1955).
[2] D. Debray, W. E. Wallace, and E. Ryba, J. Less-Common Metals **22**, 19 (1970).
[3] D. Debray, M. Sougi, and P. Mériel, J. Chem. Phys. **56**, 4325 (1972).
[4] M. Sougi, Rev. Phys. Appl. (to be published).
[5] The Neutron Diffraction Commission, Acta Cryst. **A25**, 391 (1969).
[6] M. Blume, A. J. Freeman, and R. E. Watson, J. Chem. Phys. **37**, 1245 (1962); **41**, 1878 (1964).
[7] M. Fornasini and F. Merlo, Rend. Accad. Nazl. Lincei **43**, 356 (1967).
[8] D. J. Michel and E. Ryba, J. Less-Common Metals **14**, 367 (1968).
[9] D. J. Michel and E. Ryba, Acta Cryst. **21**, 818 (1966).

APPENDIX

Let us consider the case when there are n_o magnetic atoms per unit cell and these are of the same species and occupy crystallographically equivalent sites as in the RZn_2 (R = rare earth) compounds. We denote the ν th ($\nu = 1,2,\ldots,n_o$) atom in the n^{th} unit cell by the indices ν and n . The exchange energy between atom ν at $\vec{R}_{n\nu}$ in unit cell n and atom μ at $\vec{R}_{m\mu}$ in unit cell m can be written as,

$$- 2\mathcal{J}(\vec{R}_{m\mu,n\nu})\ \vec{S}_{m\mu}.\vec{S}_{n\nu}$$

where $\mathcal{J}$ is the exchange coefficient and $\mathcal{J}(-\vec{R}) = \mathcal{J}(\vec{R})$. The total exchange energy is, then, given by,

$$H_{ex} = -\sum_{m\mu,n\nu} \mathcal{J}_{m\mu,n\nu}\ \vec{S}_{m\mu}.\vec{S}_{n\nu} \quad . \tag{1}$$

The Fourier transform of the spins can be written as :

$$\begin{aligned}\vec{S}(\vec{q}) &= \sum_{n,\nu} \vec{S}_{n\nu}(\vec{R}_{n\nu})\ \exp(-i\vec{q}.\vec{R}_{n\nu}) \\ &= \sum_{\nu}\sum_{n} \vec{S}_{n\nu}(\vec{R}_{n\nu})\ \exp(-i\vec{q}.\vec{R}_{n\nu}) \\ &= \sum_{\nu} \vec{S}_{\nu}(\vec{q}) \quad .\end{aligned}$$

Hence,
$$\vec{S}_{n\nu} = \sum_{\vec{q}} \vec{S}_{\nu}(\vec{q})\ \exp(i\vec{q}.\vec{R}_{n\nu}) \quad . \tag{2}$$

Now, in the case when all the magnetic atoms are of the same species and occupy crystallographically equivalent sites, we must have,

$$\sum_{n} \vec{S}^2_{n\nu} = \text{constant, independent of } \nu \quad .$$

Making use of (2), and since $\vec{R}_n$ is a lattice translation,

$$\sum_{n} \vec{S}^2_{n\nu} = \sum_{\vec{q},\vec{q}'} \vec{S}_{\nu}(\vec{q}).\vec{S}_{\nu}(\vec{q}')\ \exp(i(\vec{q}+\vec{q}').\vec{R}_{\nu}) \sum_{n} \exp(i(\vec{q}+\vec{q}').\vec{R}_{n})$$

$$\sum_{n} \vec{S}^{2}_{n\nu} = \sum_{\vec{q}} \vec{S}_{\nu}(\vec{q}).\vec{S}_{\nu}(-\vec{q})$$
$$= \text{constant} \quad . \tag{3}$$

Note that we have consistently omitted constant multiplying terms whenever they have appeared. We shall continue to do so, since our aim is to find the condition for which (1) is minimum. Since all the magnetic atoms in a unit cell are of the same species and occupy crystallographically equivalent sites, $\vec{S}_{\nu}(\vec{q})$ will differ from $\vec{S}_{\mu}(\vec{q})$ only by a phase factor. Hence, one can write,

$$\vec{S}_{\nu}(\vec{q}) = \vec{S}(\vec{q}) \exp(i\gamma_{\nu})$$
$$\vec{S}_{\nu}(-\vec{q}) = \vec{S}(-\vec{q}) \exp(-i\gamma_{\nu}) \tag{4}$$

and since $\vec{S}^{*}_{\nu}(\vec{q}) = \vec{S}_{\nu}(-\vec{q})$ (see (2)), $\vec{S}^{*}(\vec{q}) = \vec{S}(-\vec{q})$. We can now write from (2),

$$\vec{S}_{n\nu} = \sum_{\vec{q}} \vec{S}(\vec{q}) \exp(i\vec{q}.\vec{R}_{n\nu}) \exp(i\gamma_{\nu}) \quad . \tag{5}$$

Also, from (3) and (4),

$$\sum_{\vec{q}} \vec{S}(\vec{q}).\vec{S}(-\vec{q}) = \text{constant} \quad . \tag{6}$$

The Fourier transform of the exchange coefficients can be written as,

$$\mathcal{J}_{m\mu}(\vec{q}) = \sum_{n\nu} \mathcal{J}_{m\mu,n\nu} \exp(-i\vec{q}.\vec{R}_{m\mu,n\nu}) \quad .$$

The indices $m\mu$ have been added to $\mathcal{J}(\vec{q})$ to signify that the origin is chosen at the atom at $\vec{R}_{m\mu}$. Now $\mathcal{J}_{m\mu}(\vec{q})$ will be independent of m , since the set of vectors $\vec{R}_{m\mu,n\nu}$ is independent of the unit cell chosen. Also, since the magnetic atoms in the unit cell occupy crystallographically equivalent sites, the set of vectors $\vec{R}_{m\mu,n\nu}$ will be independent of which atom in the unit cell is chosen as the origin. Hence, the Fourier transform of the exchange coefficients can be written as,

$$\mathcal{J}(\vec{q}) = \sum_{n\nu} \mathcal{J}_{m\mu,n\nu} \exp(-i\vec{q}.\vec{R}_{m\mu,n\nu}) \quad . \tag{7}$$

Using (5) and (7), the total exchange energy (1) can be rewritten as,

$$H_{ex} = -\sum_{m\mu,n\nu} \sum_{\vec{q}'} \mathcal{J}(\vec{q}') \exp[i\vec{q}'.\vec{R}_{m\mu,n\nu}] \sum_{\vec{q}'} \vec{S}_{\mu}(\vec{q}') \exp[i\vec{q}'.\vec{R}_{m\mu}].\sum_{\vec{q}} \vec{S}_{\nu}(\vec{q}) \exp[i\vec{q}.\vec{R}_{n\nu}]$$

Note that $\sum$ above also includes terms for which $m = n$ and $\mu = \nu$. Such terms correspond to self-energy of the magnetic ions and add a constant value to H_{ex}. Continuing,

$$H_{ex} = -\sum_{\vec{q}'',\vec{q}',\vec{q}} \mathcal{J}(\vec{q}'') \sum_{\mu\nu} \vec{S}_\mu(\vec{q}').\vec{S}_\nu(\vec{q}) \exp[i(\vec{q}'-\vec{q}'').\vec{R}_\mu + (\vec{q}''+\vec{q}').\vec{R}_\nu]$$

$$\times \sum_{mn} \exp[i(\vec{q}'-\vec{q}'').\vec{R}_m] \exp[i(\vec{q}''+\vec{q}).\vec{R}_n] \quad .$$

Now $\sum_{mn}$ is zero unless $\vec{q}''+\vec{q} = \vec{G}$ and $\vec{q}'-\vec{q}'' = \vec{G}'$, where $\vec{G}$ and $\vec{G}'$ are reciprocal lattice vectors. We consider contributions only from $\vec{G} = \vec{G}' = 0$. Hence, omitting constant multipliers, we have :

$$\begin{aligned} H_{ex} &= -\sum_{\vec{q}} \mathcal{J}(\vec{q}) \sum_{\mu\nu} \{\vec{S}_\mu(-\vec{q}).\vec{S}_\nu(\vec{q}) + \vec{S}_\mu(\vec{q}).\vec{S}_\nu(-\vec{q})\} \\ &= -\sum_{\mu\nu} \cos(\gamma_\mu-\gamma_\nu) \sum_{\vec{q}} \mathcal{J}(\vec{q})\, \vec{S}(\vec{q}).\vec{S}(-\vec{q}) \quad . \end{aligned} \tag{8}$$

We consider $\mathcal{J}(\vec{q})$ as a slowly varying function of $\vec{q}$ and hence, it can be taken out of $\sum_{\vec{q}}$. Then from (6), H_{ex} is minimum for that value of $\vec{q} = \vec{Q}$ for which $\mathcal{J}(\vec{q})$ is maximum. The magnetic moment distribution is now given by, from (5),

$$\vec{S}_{n\nu} = \vec{S}(\vec{Q}) \exp[i(\vec{Q}.\vec{R}_{n\nu} + \gamma_\nu)] + \vec{S}(-\vec{Q}) \exp[-i(\vec{Q}.\vec{R}_{n\nu}+\gamma_\nu)]$$

Let us write the complex vector $\vec{S}(\vec{Q})$ as a combination of two real vectors $\vec{U}$ and $\vec{V}$. Then,

$$\vec{S}(\vec{Q}) = \vec{U} + i\vec{V} \quad ; \quad \vec{S}(-\vec{Q}) = \vec{U} - i\vec{V} \quad .$$

Making use of the above, the components of $\vec{S}_{n\nu}$ can be written as,

$$\begin{aligned} S^x_{n\nu} &= A_x \cos[(\vec{Q}.\vec{R}_{n\nu} + \gamma_\nu) + \delta_x] \\ S^y_{n\nu} &= A_y \cos[(\vec{Q}.\vec{R}_{n\nu} + \gamma_\nu) + \delta_y] \\ S^z_{n\nu} &= A_z \cos[(Q.R_{n\nu} + \gamma_\nu) + \delta_z] \quad , \end{aligned} \tag{9}$$

$$\text{Tan } \delta_j = \frac{V_j}{U_j} \qquad (j = x,y,z) \qquad (10)$$
$$A_j = 2\sqrt{U_j^2 + V_j^2} \quad .$$

It can be easily shown that the vectors $\vec{S}_{n\nu}$'s as given by (9) would, in general, lie parallel to a plane the direction cosines of the normal to which are given by,

$$\alpha = \gamma\left[\frac{A_z}{A_x}\,\frac{\sin(\delta_z-\delta_y)}{\sin(\delta_y-\delta_x)}\right]$$
$$\beta = \gamma\left[\frac{A_z}{A_y}\,\frac{\sin(\delta_z-\delta_x)}{\sin(\delta_x-\delta_y)}\right] \qquad (11)$$
$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1 \quad .$$

Let us now choose a coordinate system such that the Z axis coincides with the normal to this plane. In such a case $S^Z_{n\nu} = 0$ for all n's and ν's . $S^X_{n\nu}$ and $S^Y_{n\nu}$ for the new coordinate system XYZ are linear functions of the $S^x_{n\nu}$, $S^y_{n\nu}$, $S^z_{n\nu}$ referred to the earlier system xyz . Hence, writing $\vec{Q}.\vec{R}_{n\nu}+\gamma_\nu = \Phi_{n\nu}$,

$$S^X_{n\nu} = \left(\sum_j a_j A_j \cos\delta_j\right)\cos\Phi_{n\nu} - \left(\sum_j a_j A_j \sin\delta_j\right)\sin\Phi_{n\nu}$$
$$S^Y_{n\nu} = \left(\sum_j b_j A_j \cos\delta_j\right)\cos\Phi_{n\nu} - \left(\sum_j b_j A_j \sin\delta_j\right)\sin\Phi_{n\nu} \quad .$$

Also,

$$\sin^2\Phi_{n\nu} + \cos^2\Phi_{n\nu} = 1$$

Substituting values of $\sin\Phi_{n\nu}$ and $\cos\Phi_{n\nu}$ as obtained from the top two equations above in the third one, one gets,

$$(D^2+C^2)\,S^{2X}_{n\nu} + (A^2+B^2)\,S^{2Y}_{n\nu} - 2(BD+AC)\,S^X_{n\nu}\,S^Y_{n\nu} = (AD-BC)^2 \quad , \qquad (12)$$

where,

$$A = \sum_j a_j A_j \cos\delta_j$$
$$B = \sum_j a_j A_j \sin\delta_j \qquad (j = x,y,z) \qquad (13)$$
$$C = \sum_j b_j A_j \cos\delta_j$$

$$D = \sum_j b_j A_j \sin\delta_j \quad . \tag{13}$$

(12) is the equation of an ellipse with major and minor axes tilted to the coordinate axes X and Y by the angle θ and of semi-major and semi-minor axes a, b, where

$$\begin{aligned} 2(BD+AC) &= \sin 2\theta(b^2-a^2) \\ D^2 + C^2 &= a^2 \sin^2\theta + b^2 \cos^2\theta \\ A^2 + B^2 &= b^2 \sin^2\theta + a^2 \cos^2\theta \\ (AD-BC)^2 &= a^2 b^2 \quad . \end{aligned} \tag{14}$$

Since A, B, C and D are independent of n and ν, it follows that all the magnetic moment vectors $S_{n\nu}$'s describe the same ellipse given by (12).

We thus arrive at the conclusion that in the case when all the magnetic atoms are of the same species and occupy crystallographically equivalent sites, the exchange energy, H_{ex}, is minimized when the Fourier transform $\mathcal{J}(\vec{q})$ of H_{ex} is maximum. Also, that when the maximum of $\mathcal{J}(\vec{q})$ occurs at $\vec{q} = \vec{Q}$, where $\vec{Q}$ is a general wave vector, the magnetic structure can be described in general as an elliptic modulation in a certain plane.

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 58, NUMBER 5 1 MARCH 1973

Magnetic structure of $NdZn_2$

D. Debray and M. Sougi
Service de Physique du Solide et de Résonance magnétique, Centre d'Etudes Nucléaries de Sacley, BP n°2-91, Gif-sur-Yvelle, France
(Received 24 October 1972)

Neutron powder diffraction measurements reveal that $NdZn_2$, having the body-centered orthorhombic crystal structure ($CeCu_2$-type), undergoes magnetic ordering below 21±1°K. The magnetic structure can be described by the composite of a sinusoidal transverse wave moment alignment polarized in the b axis direction and propagating along the c axis, and a ferromagnetic component along the b axis. The propagation wavelength and amplitude of the sinusoidal component at 4.2°K are, respectively, 2.35 in units of c and 1.7±0.1 μ_B. The ferromagnetic component equals ~0.7 μ_B. Results of magnetization measurements are consistent with the above findings.

INTRODUCTION

This work is part of a systematic investigation of the magnetic structures of $LnZn_2$ (Ln = rare earth) intermetallic compounds. The magnetic structures of $CeZn_2$,[1] $TbZn_2$,[1] and $HoZn_2$ [2] have recently been reported. $CeZn_2$ becomes a simple antiferromagnet below the Néel temperature. $TbZn_2$ has two magnetically ordered phases. The low-temperature phase is collinear antiferromagnetic, while the high-temperature phase exhibits a linear-transverse-wave moment alignment. The magnetic structure of $HoZn_2$ is a composite of two sinusoidal transverse waves propagating along the same direction but with a phase difference. It was considered interesting to investigate whether such modulated structure types also existed in the light rare-earth compounds. Since $PrZn_2$ [3] does not order magnetically and $SmZn_2$ has high thermal neutron absorption cross section, the choice naturally fell on $NdZn_2$. $EuZn_2$ was not considered since the valence of Eu in the compound is uncertain.[3] In this paper, we report on the magnetic structure of $NdZn_2$.

EXPERIMENTAL

The experimental procedures for preparation of $NdZn_2$ samples and recording the powder neutron diffraction spectra were identical to those reported in the previous papers.[1,2] The alloy was prepared from 99.9+% Nd and 99.999% Zn. X-ray and room-temperature neutron diffraction patterns of polycrystalline samples established the identity of the alloy prepared as $NdZn_2$. The coherent scattering amplitudes employed for nuclear intensity calculations were[4] $b(\mathrm{Nd})=0.72$, $b(\mathrm{Zn})=0.57$, all in 10^{-12} cm. The magnetic form factor used was the Hartree–Fock form factor[5] of the tripositive Nd ion. The magnetic intensities were placed on an absolute scale by using the room-temperature nuclear intensities.

RESULTS AND DISCUSSION

Both the x-ray and neutron diffraction patterns confirmed the $CeCu_2$-type crystal structure for $NdZn_2$. The lattice parameters were computed from the neutron diffraction patterns and are listed below:

at $T=300$°K,

$$a=4.597\pm0.008,$$

$$b=7.408\pm0.010,$$

$$c=7.555\pm0.010\ \text{Å},$$

at $T=4.2$°K,

$$a=4.595\pm0.008,$$

$$b=7.382\pm0.010,$$

$$c=7.504\pm0.010\ \text{Å}.$$

The cell dimensions at 300°K are almost identical to those reported by others.[6] The unknown positional parameters in the crystal structure type are the z parameter of the rare-earth atom and the y and z parameters of the zinc atom. These were determined from the room-temperature neutron diffraction pattern using 13 reflections with the residual factor

$$\sum |I_{\mathrm{obs}}-I_{\mathrm{calc}}|/\sum I_{\mathrm{obs}}=0.06.$$

The resultant parameters are $z(\mathrm{Nd})=0.547\pm0.004$, $y(\mathrm{Zn})=0.051\pm0.005$, and $z(\mathrm{Zn})=0.159\pm0.003$.

In the temperature range 1.4–300°K, $NdZn_2$ shows only one magnetic transition. Parts of the neutron diffraction patterns at 300°K are shown in Fig. 1. The extra peaks at 4.2°K could all be successfully interpreted as magnetic satellites associated with chemical reciprocal lattice points and satisfy the criterion $h+k+l=2n$, which indicates the presence of a magnetic translation $\frac{1}{2}\mathbf{a}+\frac{1}{2}\mathbf{b}+\frac{1}{2}\mathbf{c}$. The positions of the satellite reflections could be explained on the basis of a magnetic structure that is incommensurable with the atomic repetition and has a modulation along the c axis with a wavelength equal to 2.35 in units of c. Figure 2 shows the temperature variation of the strongest satellite

Copyright © 1973 by the American Institute of Physics

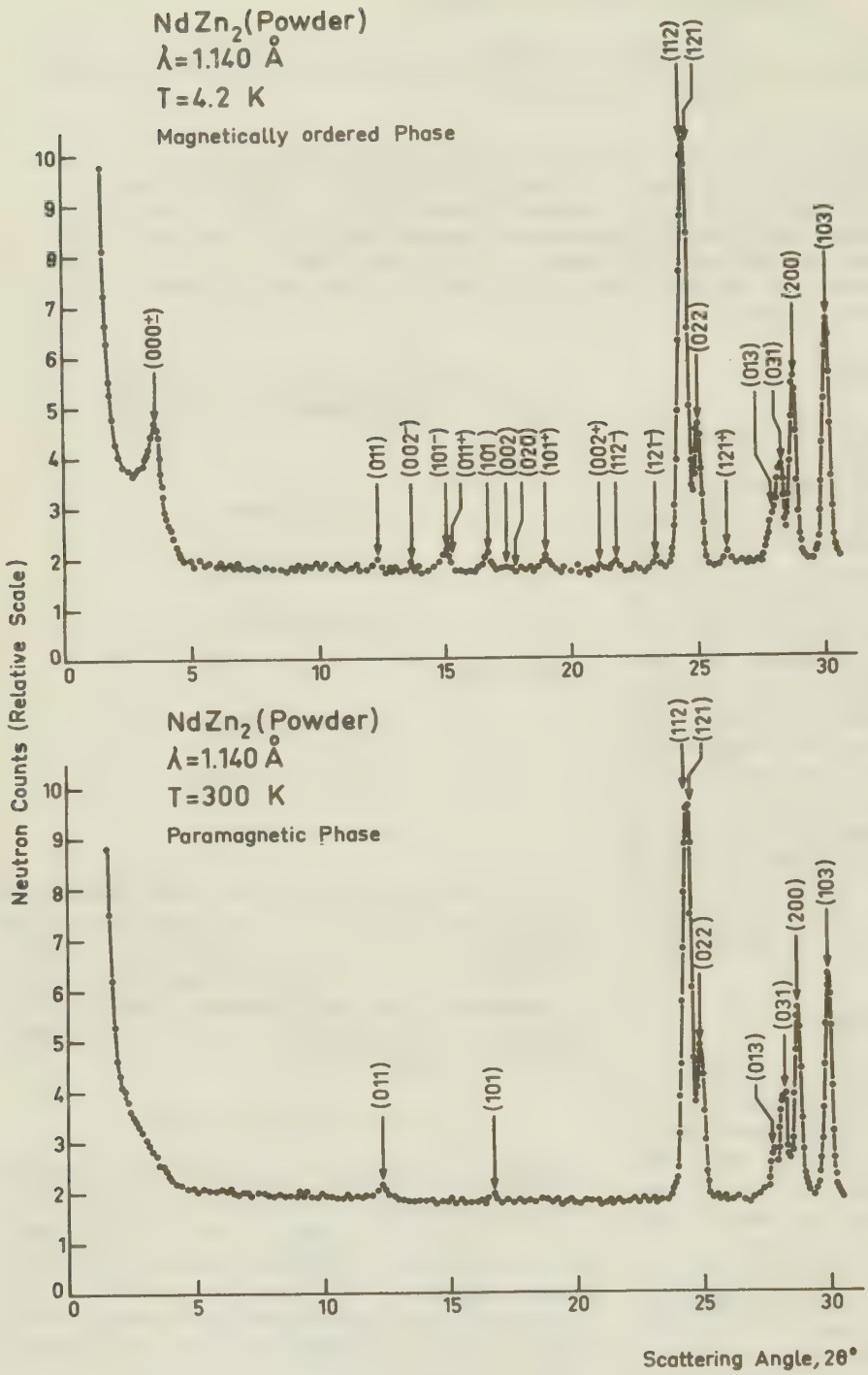


FIG. 1. Neutron diffraction patterns of $NdZn_2$ in the paramagnetic and magnetically ordered phase.

peak (000±), from which a Néel temperature of $T_N = 21.2°K$ was estimated. A careful analysis (as good as possible under the circumstances considering the weak magnetic reflections) of the satellite intensities showed that the most likely arrangement of the moment alignment is a transverse sinusoidal wave traveling along the c axis and polarized along the b axis direction and is given by $\mathbf{M} = M_0 \mathbf{U}_b \cos(2\pi z/\Lambda)$, where z is the real-space distance along the c axis, Λ the propagation wavelength, $\mathbf{U}_b$ unit vector in the b axis direction. The value of M_0 as calculated from the intensity of the (000±) peak is $1.7 \pm 0.1\ \mu_B$ at 4.2°K. The moment dis-

tribution is thus identical to that found in the high temperature magnetic phase of $TbZn_2$.[1]

The above analysis explains reasonably well the existence of the satellite peaks. A closer comparison of the spectra of Fig. 1, however, revealed additional features. It is found that the intensities of some of the nuclear peaks at 4.2°K are enhanced compared to their room-temperature values. This is especially true for the (101) peak, the intensity of which is almost tripled in value. Though no firm conclusion can be drawn as to enhancement of the intensities in the other nuclear peaks due to the presence of statistical fluctuations and other possible causes, the increase in the intensity of the (101) peak is too large to be attributed to such causes. The presence of magnetic contribution was confirmed by the fact that the intensity of the (101) peak was found to decrease with increasing temperature giving a transition temperature of about 21°K. This, therefore, indicates the possible presence of a ferromagnetic component in the magnetic structure type. This viewpoint is substantiated by the results of magnetization measurements shown in Figs. 3 and 4. Magnetization measurements in an applied field of ~200 Oe (a small field was chosen to avoid metamagnetic transitions) as a function of temperature do not show any peak as is usually expected for an antiferromagnetic transition and as is found[3,7] in the case of $TbZn_2$ or $HoZn_2$. Furthermore, magnetization at 4.2°K as a function of field shows a definite hysteresis and remanence. Various possible arrangements of the ferromagnetic component were considered and it was found that a ferromagnetic alignment along the b axis would give a maximum magnetic contribution at the (101) position. On the basis of this arrangement the magnitude of the ferromagnetic component could be computed using the magnetic contribution in the (101) peak intensity. The value so obtained is ~0.7 μ_B.

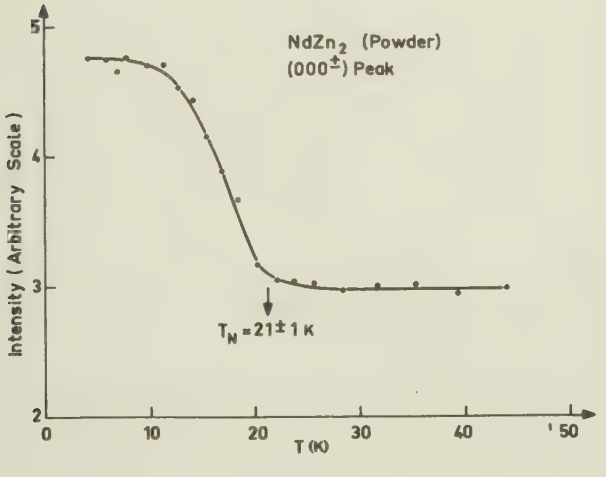


FIG. 2. Temperature dependence of the intensity of the (000±) magnetic peak.

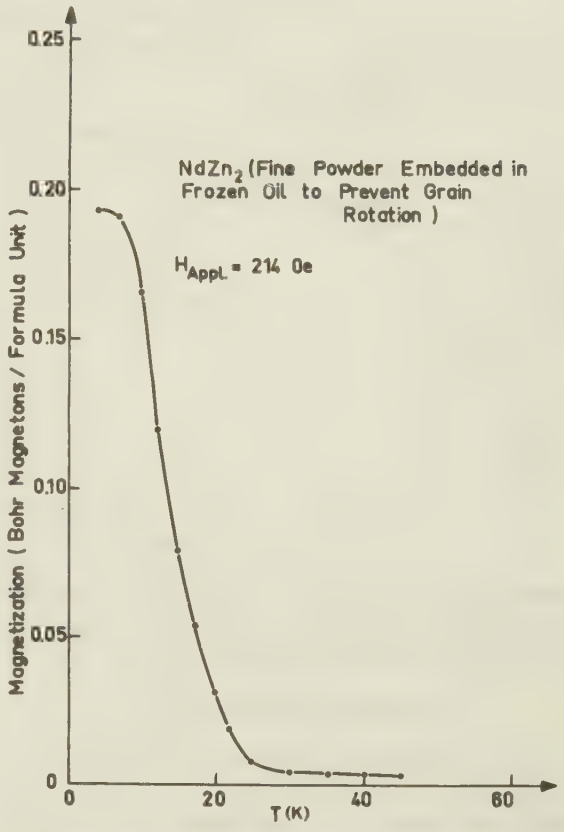


FIG. 3. Plot of magnetization as a function of temperature for $NdZn_2$. Notice the smooth nature of the curve and the absence of knees or bumps.

A comment about the presence of secondary impurity phases and its effect on the above magnetic structure determination seems in order here. Assuming the full free ion moment for Nd, a secondary ferromagnetic impurity phase of Nd and Zn should have at least 6.6% of the total Nd combined in this form even to explain the observed remanence. Such a large amount of impurity should certainly have been detected in the x-ray or neutron diffraction patterns. Moreover, it is extremely unlikely that the impurity phase should have transition temperature and diffraction peak positions identical to those of the parent phase. The possibility of a few secondary ferromagnetic impurity phases in amounts too small to be detected by x-ray or neutron diffraction does exist. But in such a case the magnetization vs temperature curve, instead of being a smooth one, would have been characterized by knees corresponding to the Curie temperatures of the impurity phases.

The magnitude of the ordered moment (maximum value ~2.4 μ_B) found for Nd is considerably smaller than the free-ion value. It seems likely that the reduction in moment is primarily a crystal field effect. This can be inferred partially from the observation that the

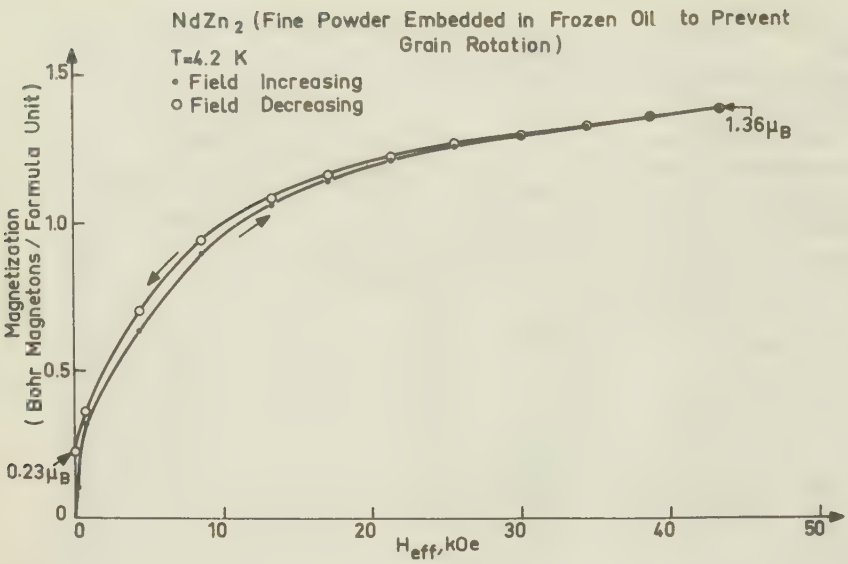


FIG. 4. Magnetization as a function of field. Notice the hysteresis and remanence.

ordered moment for Nd in $NdNi_2$[8] (in which Ni is nonmagnetic) is 1.80 μ_B and that this reduced moment results from the effect of the crystal field.[8,9]

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Dr. Mériel for his continued interest in this work and Dr. B. Boucher for helpful discussions. The help offered by Dr. Y. Allain and Mr. J. Denis in making the magnetization measurements is gratefully acknowledged.

[1] D. Debray, M. Sougi, and P. Meriel, J. Chem. Phys. **56**, 4325 (1972).
[2] D. Debray and M. Sougi, J. Chem. Phys. **57**, 2156 (1972).
[3] D. Debray, W. E. Wallace, and E. Ryba, J. Less-Common Met. **22**, 19 (1970).
[4] The Neutron Diffraction Comission, Acta Cryst. **A28**, 357 (1972).
[5] M. Blume, A. J. Freeman, and R. E. Watson, J. Chem. Phys. **37**, 1245 (1962); **41**, 1878 (1964).
[6] E. Veleckis, R. V. Schablaske, I. Johnson, and M. H. Feder, Trans. AIME **239**, 58 (1967).
[7] D. Debray (unpublished results).
[8] J. Farrell and W. E. Wallace, Inorg. Chem. **5**, 105 (1966).
[9] W. E. Wallace *et al.*, Colloquium CNRS, Paris and Grenoble, 5–10 May 1969.

To be submitted for publication to
"Physica Status Solidi (a)"

DPh-G/PSRM/1080
March 1973

MAGNETOCRYSTALLINE ANISOTROPY AND EFFECT OF APPLIED FIELD ON THE SINUSOIDAL MAGNETIC STRUCTURES OF $TbZn_2$ AND $HoZn_2$

by

D. DEBRAY*

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
BP n°2 - 91190, Gif-sur-Yvette
France

* Address beginning May 1973 : Institut für Experimentalphysik IV, Ruhr-Universität Bochum, 463 Bochum, Federal Republic of Germany.

Abstract

The effect of applied field on the sinusoidal magnetic structures of $HoZn_2$ (at 4.2 K) and $TbZn_2$ (at 62.4 K) have been studied by powder neutron diffraction measurements for the case when the field is perpendicular to the magnetic moment vectors. A simple theory is developed and found to predict correctly the variation of satellite intensities for low values of the applied field. Analysis of the experimental data by this theory yields the following values for the magnetic anisotropy coefficients :

$$K_2^o = 5.9\times10^{-17} \text{ erg/ Ho} \quad , \quad 4.7\times10^{-17} \text{ erg/ Tb}$$

$$K_2^2 = 11.8\times10^{-17} \text{ erg/ Ho} \quad , \quad 8.2\times10^{-17} \text{ erg/ Tb} \quad ,$$

where K_2^o and K_2^2 correspond to $L = 2$, $M = 0,2$ coefficients in the anisotropy energy expression. There are definite indications of a metamagnetic transition at an applied field of about 15 kOe . Results of magnetization measurements seem to be in agreement with this. A curious feature is the failure of some of the satellite intensities to return to original values when the field is switched off.

Résumé

Nous avons étudié l'effet du champ appliqué sur les structures magnétiques sinusoïdales de $HoZn_2$ (à 4,2 K) et $TbZn_2$ (à 62,4 K), à partir des mesures de diffraction de neutrons effectuées sur une poudre, dans le cas où le champ appliqué est perpendiculaire aux moments magnétiques. On a développé une théorie simple qui explique assez bien la variation de l'intensité des satellites magnétiques pour les valeurs faibles de champ appliqué. Les valeurs des coefficients d'anisotropie magnétocristalline trouvées sont :

$$K_2^o = 5,9\times10^{-17} \text{ erg/ Ho} \quad , \quad 4,7\times10^{-17} \text{ erg/ Tb}$$

$$K_2^2 = 11,8\times10^{-17} \text{ erg/ Ho} \quad , \quad 8,2\times10^{-17} \text{ erg/ Tb} \quad .$$

Quand le champ appliqué devient de l'ordre de 15 kOe, on observe les indices d'une transition métamagnétique dans les deux composés. Les mesures d'aimantation faites sur poudres sont en accord avec ce résultat. Enfin, on trouve que les intensités de certains satellites magnétiques ne reprennent pas leurs valeurs de départ ($H = 0$) quand on supprime le champ appliqué.

1. INTRODUCTION

This work is part of a systematic investigation of the magnetic properties of $LnZn_2$ (Ln ≡ rare earth) intermetallic compounds. Magnetis susceptibility measurements on these compounds reported[1] earlier indicated that most of them undergo some type of antiferromagnetic ordering at low temperatures. The magnetic structures of $CeZn_2$ [2], $TbZn_2$ [2], $HoZn_2$ [3], and $NdZn_2$ [4] have also been reported recently. A common feature of the magnetic structures is the antiferromagnetic alignment of the moments along the b crystallographic axis of the chemical unit cell. Another interesting finding is the observation of sinusoidal magnetic structures as the initial moment configurations in $TbZn_2$, $HoZn_2$ and $NdZn_2$, indicating the long-range nature of the exchange interaction responsible for magnetic ordering in these compounds. In this paper, we report on the magnetocrystalline coefficients of $TbZn_2$ and $HoZn_2$ and the effect of applied field on their sinusoidal magnetic structures, as determined by neutron diffraction measurements on polycrystalline samples. In addition to yielding information on magnetocrystalline anisotropy, such a study was considered interesting since to the best knowledge of this author there has been to date no experimental study of the effect of applied field on sinusoidal magnetic configurations. Neutron diffraction technique was used since it provides the most useful means of obtaining information from measurements on polycrystalline material. However, as additional information, results of magnetization measurements on polycrystalline samples as a function of field are also reported.

2. EXPERIMENTAL

The experimental procedures for preparation of $TbZn_2$ and $HoZn_2$ and recording the powder neutron diffraction spectra were identical to those reported in previous work[2,5]. The geometry of the magnet system used for applying fields was such that the field was always in the direction of the scattering vector $\vec{k}$. Diffraction spectra of polycrystalline samples were recorded and the intensities of the prominent magnetic peaks were measured as a function of applied field in the range 0 - 15 kOe for $TbZn_2$ at 62.4 K and $HoZn_2$ at 4.2 K . At these respective temperatures, the compounds have sinusoidally modulated magnetic structures, while below them the structure changes to a collinear antiferromagnetic phase[2,3]. The choice of the temperatures 62.4 K and 4.2 K, therefore, offers the maximum values of magnetic intensities and anisotropy obtainable for the sinusoidal configurations of $TbZn_2$ and $HoZn_2$, respectively. Since the prominent magnetic peaks for both the compounds were distinctly separate from

the nuclear ones, the relative changes in their intensities as a function of the applied field could be easily determined.

Magnetization measurements on polycrystalline samples were made by the standard technique using a fluxmeter and a cryogenic setup in fields up to 40 kOe . The samples were embedded in frozen oil to prevent grain rotation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Since Zn is non-magnetic, the magnetic properties of the $LnZn_2$ compounds are determined by the 4f local moments of the rare earth component and their interaction with the metallic surrounding. The magnetic Hamiltonian of the system in the presence of an applied field thus will consist of contributions from exchange, crystal field anisotropy, magnetostriction, and magnetostatic effects. We assume, as is customarily done for the rare earth metals (except Gd), that the anisotropy is of single-ion origin. Also, we neglect any magnetostriction effect since lattice parameter values[2,3] at the temperatures of interest show such effect to be negligible, if any. We further assume that for small values of the applied field the change in the exchange energy caused by applied field effect is small compared to that in anisotropy energy. The equilibrium arrangement of the magnetic moments in the presence of a small applied field is then determined by crystal field anisotropy and magnetostatic energy considerations.

The $LnZn_2$ compounds have the body-centered orthorhombic $CeCu_2$-type[6] crystal structure, the rare earth ions occupying the symmetry site C_{2v}-mm2 . The single-ion magnetic anisotropy energy for such a symmetry can be represented in the phenomenological form by,

$$E_K = \sum_L \sum_{M=-L}^{L} K_L^M Y_L^M(\theta,\varphi) \qquad (L = 2,4,6) \qquad (1)$$

$$= K_2^o(3\cos^2\theta - 1) + K_2^2 \sin^2\theta \cos 2\varphi \quad , \qquad (2)$$

where θ and φ are the polar and azimuthal angles of the magnetic moment vector measured from the $\vec{c}$ and $\vec{a}$ axis, respectively, of the orthorhombic unit cell. For the C_{2v}-mm2 symmetry, when referred to the orthorhombic axis, M is a positive even integer including zero. In getting (2) from (1), we have used this property and retained terms for $L = 2$ only. K_2^o and K_2^2 have a dependence related to the magnitude of the moment vector. In sinusoidal magnetic structures, the moment magnitude varies from layer to layer. In (2), therefore, K_2^o and K_2^2

are averages over the spread of moment magnitudes.

The sinusoidal magnetic structures of $TbZn_2$ and $HoZn_2$ can be described[2,3] as, $\vec{m} = m_o \vec{u}_b \sin(\vec{Q}.\vec{R} + \gamma)$, where $\vec{u}_b$ is unit vector along $\vec{b}$, $\vec{Q}$ modulation wave vector along $\vec{c}$, and γ a phase factor. Since the strongest magnetic satellites ($000^{\pm}$, $101^{\pm}$) are the ones for which the scattering vector and hence the applied field is perpendicular to the $\vec{b}$ axis, we restrict our discussion to the case where the field is perpendicular to the moment vectors. Let the applied field $\vec{H}$ in the $(\vec{ac})$ plane make an angle α with the $\vec{c}$ axis. The moment $\vec{m}$ is lifted from the $\vec{b}$ axis under the influence of the field by an angle β in the $(\vec{bH})$ plane. The angles α, β, θ and φ are then related (Fig.1) as follows :

$$\begin{aligned} \cos\theta &= \sin\beta \cos\alpha \\ \cos\varphi &= \sin\beta \sin\alpha / \sin\theta \quad . \end{aligned} \tag{3}$$

The magnetization energy is thus given by $-mH \sin\beta$. Making use of (3) in (2), the average magnetic anisotropy and magnetostatic energy per rare earth ion can be written as,

$$E_m = K_2^o\left(3\cos^2\alpha \langle\sin^2\beta_n\rangle - 1\right) + K_2^2\left(1 - 2\langle\cos^2\beta_n\rangle - \cos^2\alpha \langle\sin^2\beta_n\rangle\right) - H \langle m_n \sin\beta_n\rangle \tag{4}$$

where $\vec{m}_n$ is the moment at $\vec{R}_n$ (n is layer number along c axis), lifted from the b axis by the angle β_n under the field influence. We now assume that the variation of β_n with $\vec{R}_n$ is given by,

$$\beta_n = \beta_m + \beta_o \cos 2(\vec{Q}.\vec{R}_n + \gamma) \quad , \tag{5}$$

where β_m and β_o depend on H . The components of $\vec{m}_n$ along $\vec{H}$ and $\vec{b}$ are given, respectively, by,

$$\begin{aligned} m_n^{\vec{H}} &= m_o \left|\sin(\vec{Q}.\vec{R}_n + \gamma)\right| \sin\beta_n \\ &= m_o \beta_m \left|\sin(\vec{Q}.\vec{R}_n + \gamma)\right| + m_o\beta_o \left|\sin(\vec{Q}.\vec{R}_n + \gamma)\right| \cos 2(\vec{Q}.\vec{R}_n + \gamma) \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned} m_n^{\vec{b}} &= m_o \sin(\vec{Q}.\vec{R}_n + \gamma) \cos\beta_n \\ &= m_o \left(1 - \frac{\beta_m^2}{2} - \frac{\beta_o^2}{4} + \frac{\beta_m \beta_o}{2}\right) \sin(\vec{Q}.\vec{R}_n + \gamma) \quad . \end{aligned} \tag{7}$$

In arriving at (6) and (7), we have assumed the applied field and hence β_n to be small, and retained terms only upto second power of β_n . Also, in (7) we have

omitted higher harmonics since they will give magnetic peaks well separated from those due to the fundamental. Note that $m_n^{\vec{H}}$ is along the scattering vector in our experimental setup and, hence, does not contribute to the intensity of the satellites. The variation in the magnetic intensity under the field influence is due solely to $m_n^{\vec{b}}$. Use of (5) and (6) in (4) gives,

$$E_m = K_2^o\left[3\cos^2\alpha\left(\beta_m^2+\frac{\beta_o^2}{2}\right)-1\right]+K_2^2\left[1-2\left\{1-\left(\beta_m^2+\frac{\beta_o^2}{2}\right)\right\}-\cos^2\alpha\left(\beta_m^2+\frac{\beta_o^2}{2}\right)\right]-\left(\beta_m-\frac{\beta_o}{3}\right)H\frac{2m_o}{\pi} \tag{8}$$

Expression (8) was derived by retaining terms only upto second powers of β_m and β_o and, hence, is valid only for small values of applied field. The equilibrium conditions now are obtained by minimizing E_m with respect to β_m and β_o. We, then, have the following results :

$$\beta_o = -2\frac{\beta_m}{3}$$
$$\beta_m = H\frac{C_1}{C_2} = CH \quad , \tag{9}$$

where

$$C_1 = m_o\frac{22}{9\pi}$$
$$C_2 = \frac{22}{3}K_2^o\cos^2\alpha+\frac{22}{9}K_2^2(2-\cos^2\alpha) \quad . \tag{10}$$

It is known[3] that, other things remaining constant, the intensity of a magnetic satellite due to a sinewave is directly proportional to the square of the amplitude. If I_r is the ratio of the intensities in the presence (I_H) and absence (I_o) of a field, use of (7) and (9) gives,

$$I_r = 1 - SH^2 \tag{11}$$

where

$$S = \frac{17}{9}C^2 \quad .$$

The intensity, thus, decreases with increasing field strength according to (11). Experimental knowledge of m_o and of S and α for a number of magnetic peaks can be used to determine K_2^o and K_2^2.

Figure 2 shows the variation of the intensities of the two strongest magnetic peaks ($000^{\pm}$ and 101^{-}) of $TbZn_2$ and $HoZn_2$ as a function of applied field. It is seen that the intensity decreases with increasing field at a rate which increases at first and then slows down again. The rate of decrease seems to approach zero and then increases again at the maximum field used. In Figure 3,

I_r is plotted as a function of H^2 . For small values of field, the variation is found to be linear with a negative slope as predicted by (11). The magnitude of the slope for the (101^-) peak is larger than that for the $(000^\pm)$ peak, also in agreement with (11) if $(3K_1 - K_2)$ is positive. Since m_o is known[2,3] for both $TbZn_2$ and $HoZn_2$, the slopes for the $(000^\pm)$ and (101^-) satellites could be used in conjunction with (10) to compute values of K_2^o and K_2^2 . The relevant data are shown in Table I. K_2^o and K_2^2 are both found to be positive and $3K_2^o > K_2^2$. Relation (2) then predicts that in zero field the anisotropy energy will be minimum when $\theta = \frac{\pi}{2}$ and $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$. This explains the alignment of the moment vectors along b axis, a common feature of the magnetic structures of $LnZn_2$ intermetallics. If it is assumed that the magnetic anisotropy coefficients vary[7] as m_r^L ($L = 2$, $m_r = \frac{m}{m_s}$, m_s is saturation moment at O K), then the values of K_2^o and K_2^2 listed in Table I correspond to $m = \frac{m_o}{\sqrt{2}}$. The corresponding values at O K are :

$$K_2^o = 0.160 \times 10^{-15} \text{ erg/ Tb} \quad , \quad K_2^2 = 0.279 \times 10^{-15} \text{ erg/ Tb} \quad \text{for} \quad TbZn_2$$

$$K_2^o = 0.133 \times 10^{-15} \text{ erg/ Ho} \quad , \quad K_2^2 = 0.267 \times 10^{-15} \text{ erg/ Ho} \quad \text{for} \quad HoZn_2$$

These values are about an order of magnitude smaller than the K_2^o values reported[8] for the metals Tb and HO . It is, however, unwise to try to make any comparison with the pure rare earth metals. According to crystal field theory, the anisotropy coefficients depend on the ionic charge density distribution around the ion in question. Also, it is known[9,10] that there is an appreciable contribution by the conduction electrons to the crystal field parameters. Since both the ionic charge distribution and the conduction electron character in $TbZn_2$ and $HoZn_2$ are different from those in the respective pure rare earths, there is no a priori reason to expect similar values for the anisotropy coefficients.

The slow-down in the rate of decrease of intensity as the field is further increased (Figs. 2 and 3) is not difficult to understand. Inclusion of terms in the fourth power of β_n in (7) predicts such a slow down. Also, at higher values of the field, the change in exchange energy can no longer be neglected. Since the angle between spins in neighboring layers is field dependent (eq.(5)), the exchange energy increases with field and would be reflected as an additional anisotropy energy in our analysis, resulting in an effective smaller rate of decrease of intensity with field. The exact nature of the variation of I_r with H would obviously depend on the nature of field dependence of exchange and anisotropy energy when β_n is no longer small. The slow down in the rate of decrease would continue until it approaches zero when the

system becomes energetically unstable. At this point, a change of the basic magnetic configuration can be expected to minimize the total energy of the system. This possibly explains the downward turns in Figs. 2 and 3 for the $(000^{\pm})$ and (101^{-}) satellites. The exact value of the field at which this occurs will depend on the direction of the applied field perpendicular to the moment vectors. However, this is expected to be of the same order of magnitude for $TbZn_2$ and $HoZn_2$. Results of magnetization measurements on polycrystalline samples as a function of applied field (Fig. 4) seem to support the above analysis. It is seen that the magnetization increases linearly with internal field as expected for an antiferromagnetic material until the field reaches 12 - 15 kOe for $HoZn_2$ and 13 - 17 kOe for $TbZn_2$. These values correspond to an applied field 14 - 18 kOe. Beyond these values, the nature of the magnetization curve changes indicating a metamagnetic transition. Since the perpendicular susceptibility of an uniaxial antiferromagnet is larger than the parallel value, the contribution to the magnetization curve can be considered as largely due to grains for which the moment vectors are more or less perpendicular to the applied field. If it is assumed that the critical fields for the metamagnetic transition do not differ much (true for the two perpendicular directions $[000^{\pm}]$ and $[101^{-}]$ in $HoZn_2$) for the different perpendicular directions, the field at which the magnetization curve changes its nature should be about the same at which the downward turns in Figs.2 and 3 occur. Considering the difficulty involved in interpreting powder susceptibility data, the agreement is encouraging.

The intensities of some of the magnetic satellites showed a hysterisis effect in the sense that the intensities did not return to original values when the field was switched off. For example, the $(000^{\pm})$ and (101^{-}) peaks for both $TbZn_2$ and $HoZn_2$ showed this effect, while the (011^{-}) peak for $HoZn_2$ had no such hysterisis. This is a puzzling yet interesting observation. The presence of a small ferromagnetic component causing grain orientation when the field is applied can cause such an effect. However, this does not explain why the hysterisis effect should show only in certain directions. Moreover, the powder samples used for neutron diffraction were tightly packed, and, also, magnetization measurements (Fig. 4) did not show any net ferromagnetism. Interestingly, the hysterisis effect was found in those cases where the rate of decrease of intensity with field had approached the zero value. A plausible explanation may be that the anisotropy energy has potential wells in certain directions (remember the $L = 4,6$ terms neglected in (2)) so that the moments get trapped in them when the field is switched off.

In conclusion, the author would like to suggest that the present work should be regarded as preliminary. It does, however, definitely indicate some interesting things happening in the sinusoidal magnetic structures of $TbZn_2$ and $HoZn_2$ under the influence of an applied field. More experimental as well as theoretical work is needed before firm conclusions can be drawn as to their exact nature.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to thank Dr. M. Sougi for his help with the experimental part of this work and Drs. P. Mériel and B. Boucher for useful discussions.

REFERENCES

1. D. DEBRAY, W.E. WALLACE, and E. RYBA, J. Less-Common Metals 22, 19 (1970).

2. D. DEBRAY, M. SOUGI and P. MERIEL, J. Chem. Phys. 56, 4325 (1972).

3. D. DEBRAY and M. SOUGI, J. Chem. Phys. 57, 2156 (1972).

4. D. DEBRAY and M. SOUGI, J. Chem. Phys. (in press).

5. M. SOUGI, Rev. Phys. Appl. (Paris) 7, 29 (1972).

6. A.C. LARSON and D.T. CROMER, Acta Cryst. 14, 73 (1961).

7. H.B. CALLEN and E. CALLEN, J. Phys. Chem. Solids 27, 1271 (1966).

8. For a review article, see J. RHYNE in Magnetic Properties of Rare Earth Metals, edited by R.J. Elliott (Plenum, London, 1972).

9. K.C. DAS and D.K. RAY, Phys. Rev. 187, 777 (1969).

10. K.C. DAS and D.K. RAY, Solid State Commun. 8, 2025 (1970).

Table I

Magnetic anisotropy coefficients of $TbZn_2$ and $HoZn_2$ (for explanation of various notations, see eqs.(3), (10) and (11) of text).

$HoZn_2$: T = 4.2 K , m_o = 9.4 μ_B				
Magnetic Satellite	S (kOe^{-2})	cos α	K_2^o (ergs/ rare earth ion)	K_2^2 (ergs/ rare earth ion)
$000^{\pm}$	16.66×10^{-3}	1	0.059×10^{-15}	0.118×10^{-15}
101^{-}	25.00×10^{-3}	0.311806		
$TbZn_2$: T = 62.4 K , m_o = 6.91 μ_B				
$000^{\pm}$	15.75×10^{-3}	1	0.047×10^{-15}	0.082×10^{-15}
101^{-}	27.03×10^{-3}	0.314201		

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 - Relation between the angles θ, φ, α and β . See eq.(3) of text.

Figure 2 - Variation of magnetic satellite intensity as a function of applied field. (a) $TbZn_2$, (b) $HoZn_2$. The scale units are different for different satellites. Note that the higher values on left refer to the (000^{+}_{-}) satellite. The open circle and square on the intensity axis show the values for the $(000^{\pm})$ and (101^{-}) satellite, respectively, when the field was switched off (see text).

Figure 3 - Variation of reduced intensity of satellites as a function of the second power of applied field.

Figure 4 - Powder magnetization data of $TbZn_2$ and $HoZn_2$ as a function of internal field H_{eff} . Note the change in the nature of the curves at about 13 kOe .

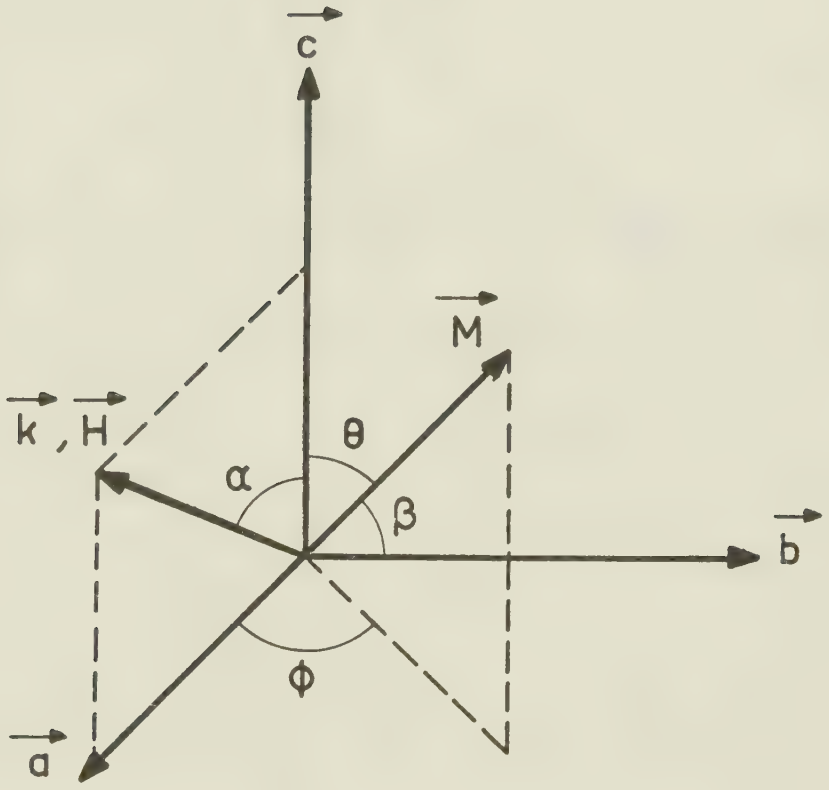
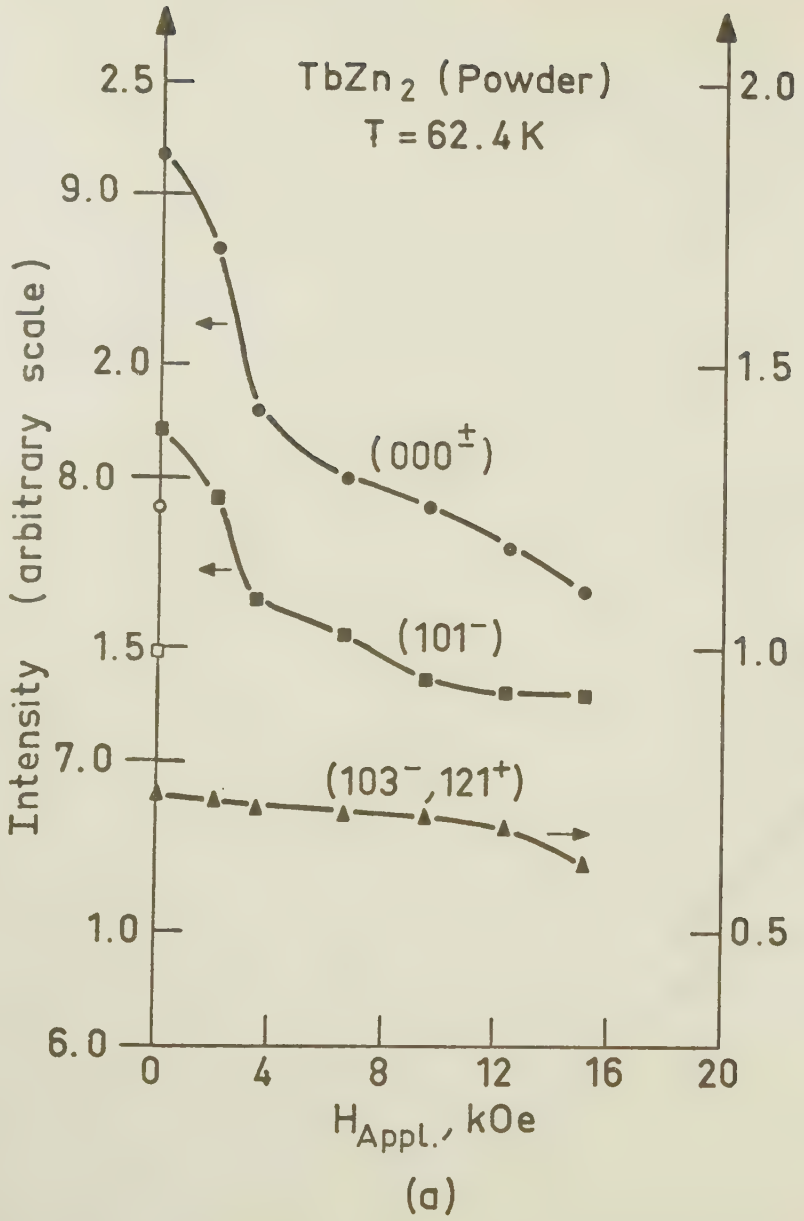


Figure 1


TbZn2 (Powder)
T = 62.4 K
Intensity (arbitrary scale)
(000±)
(101⁻)
(103⁻, 121⁺)
HAppl., kOe
(a)

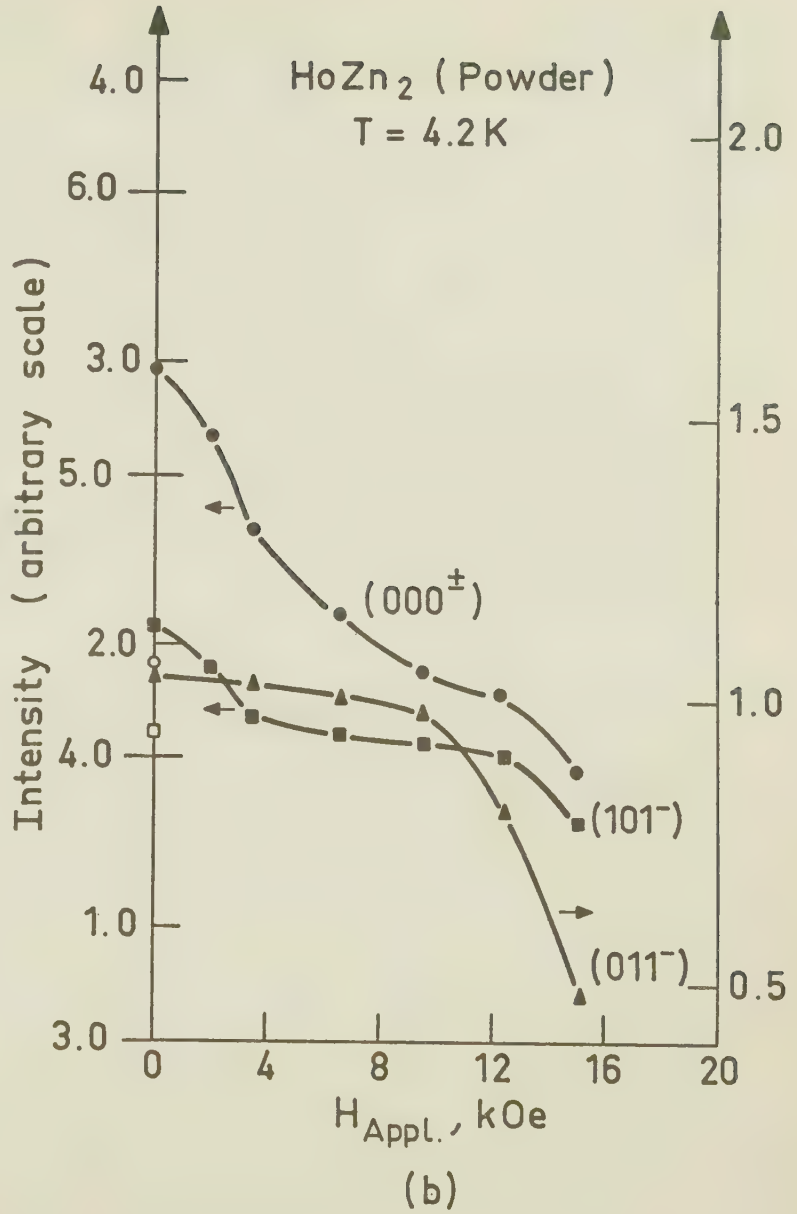

HoZn2 (Powder)
T = 4.2 K
Intensity (arbitrary scale)
(000±)
(101⁻)
(011⁻)
HAppl., kOe
(b)

Figure 2

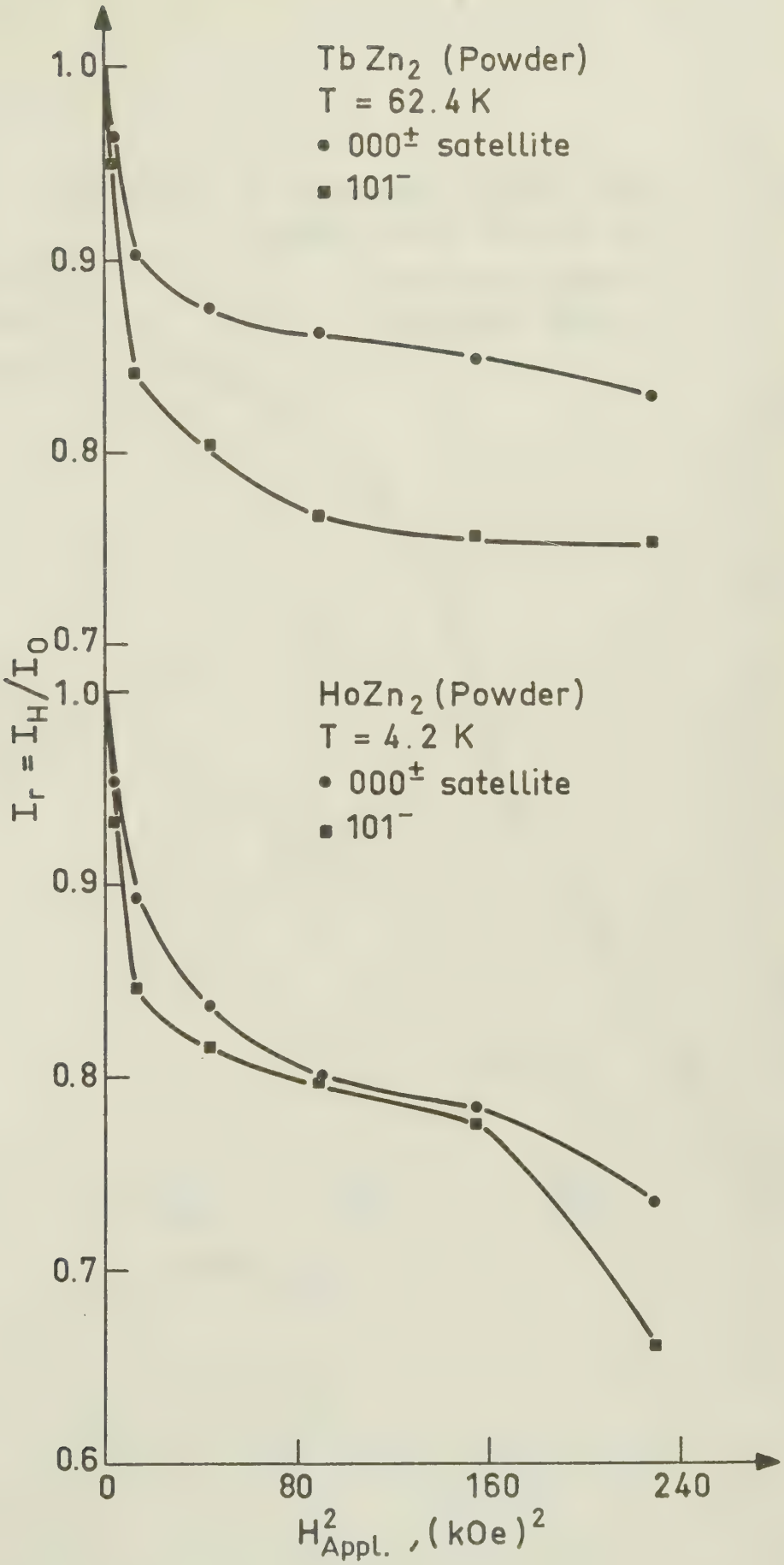

Tb Zn2 (Powder)
T = 62.4 K
• 000± satellite
▪ 101⁻
HoZn2 (Powder)
T = 4.2 K
• 000± satellite
▪ 101⁻
Ir = IH/I0
1.0
0.9
0.8
0.7
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0
80
160
240
H²Appl. , (kOe)²

Figure 3

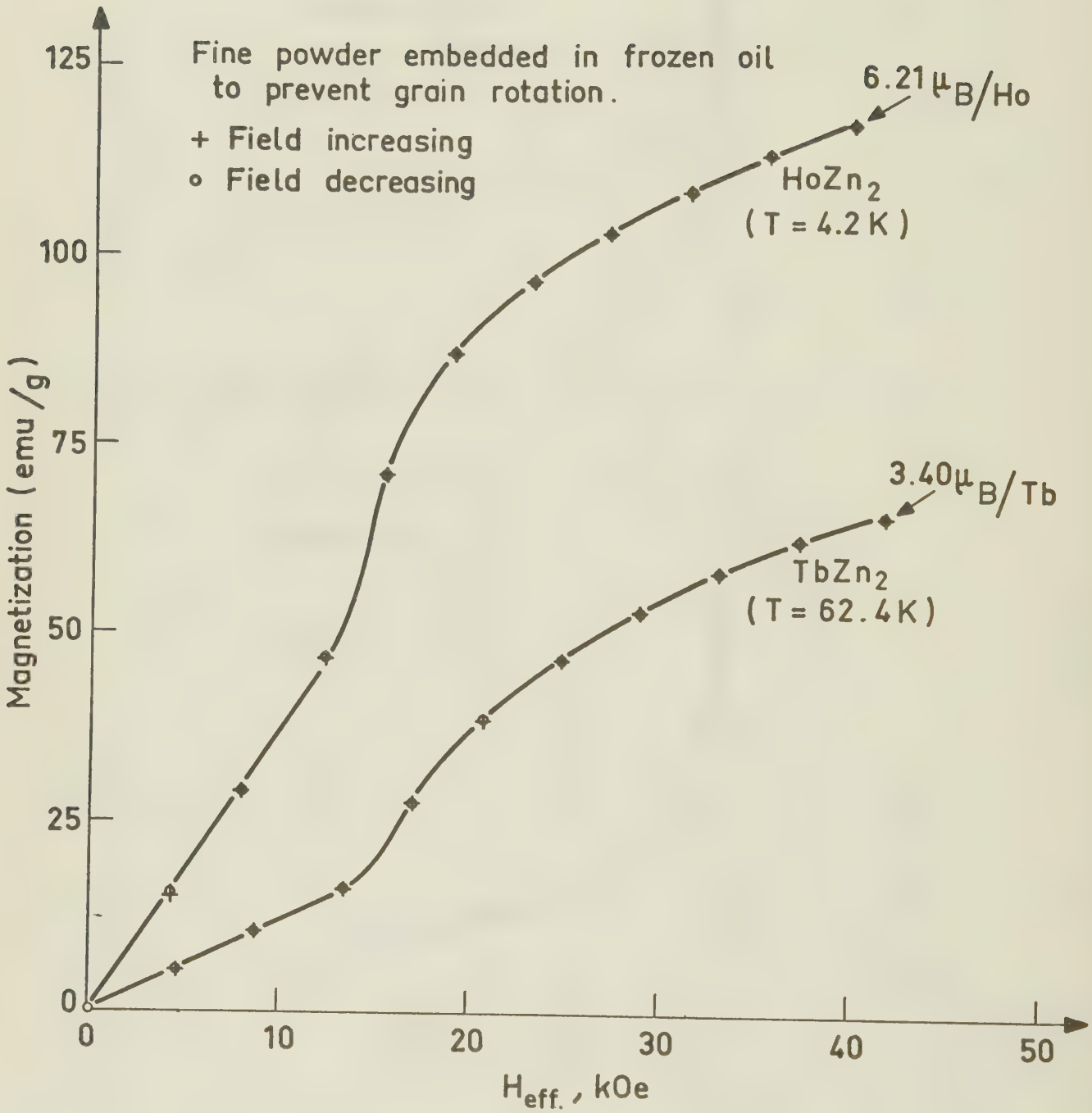
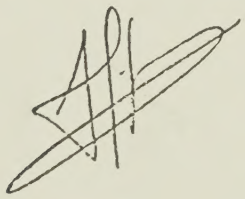
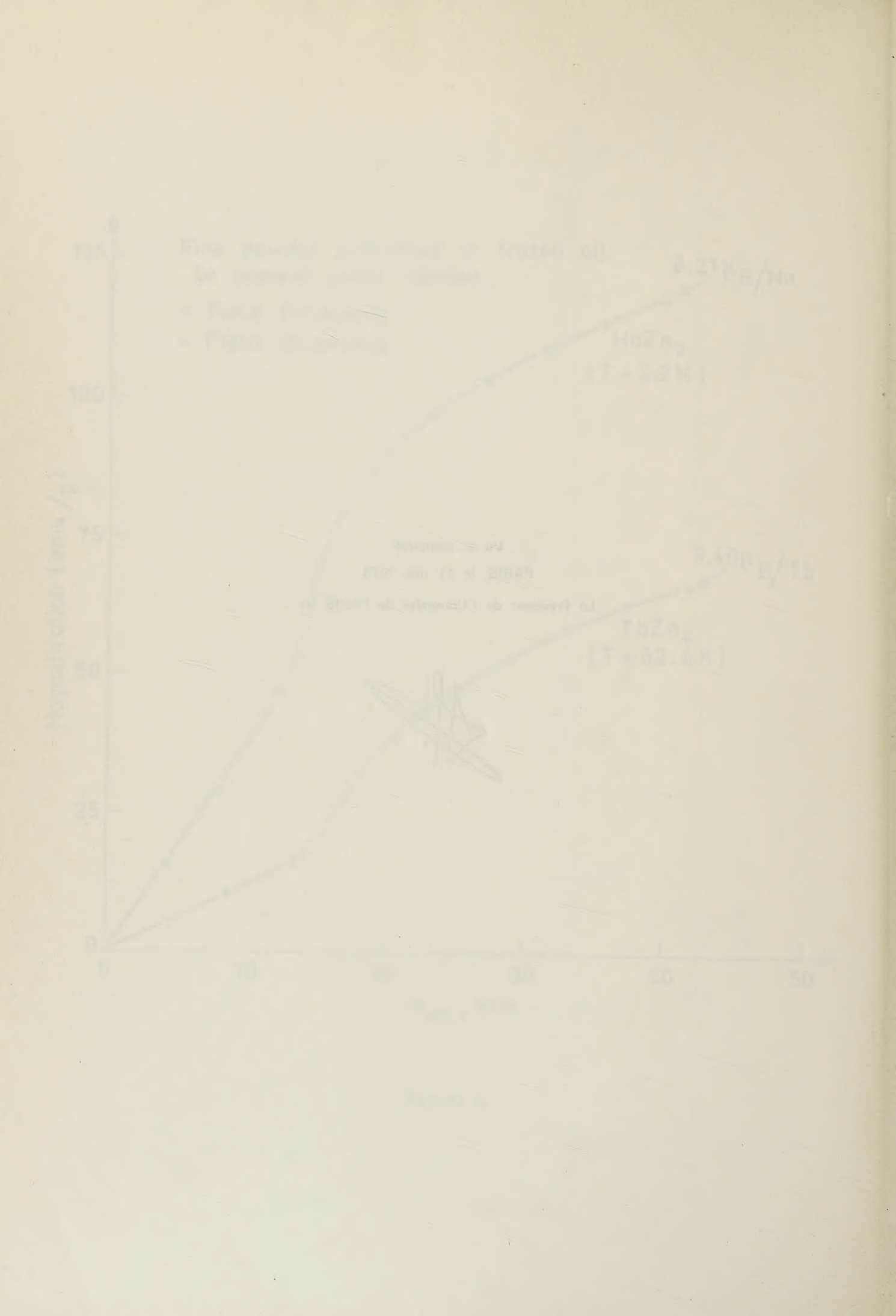

Fine powder embedded in frozen oil
to prevent grain rotation.
+ Field increasing
o Field decreasing
6.21 μB/Ho
HoZn2
(T = 4.2 K)
3.40 μB/Tb
TbZn2
(T = 62.4 K)
Magnetization (emu/g)
125
100
75
50
25
0
0
10
20
30
40
50
Heff., kOe

Figure 4

Vu et approuvé

PARIS, le 11 mai 1973

Le Président de l'Université de PARIS VI